

Tesis de Posgrado

Relaciones entre concentraciones de isótopos livianos utilizadas como indicadores para estudiar procesos ambientales y paleotemperaturas

Panarello, Héctor Osvaldo

1987

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Ciencias Químicas de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en digital.bl.fcen.uba.ar. Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in digital.bl.fcen.uba.ar. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:

Panarello, Héctor Osvaldo. (1987). Relaciones entre concentraciones de isótopos livianos utilizadas como indicadores para estudiar procesos ambientales y paleotemperaturas. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_2041_Panarello.pdf

Cita tipo Chicago:

Panarello, Héctor Osvaldo. "Relaciones entre concentraciones de isótopos livianos utilizadas como indicadores para estudiar procesos ambientales y paleotemperaturas". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1987.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_2041_Panarello.pdf

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

Tema de Tesis

RELACIONES ENTRE CONCENTRACIONES DE ISOTOPOS LIVIANOS
UTILIZADAS COMO INDICADORES PARA ESTUDIAR PROCESOS
AMBIENTALES Y PALEOTEMPERATURAS

AUTOR

Héctor Osvaldo Panarello

Director de Tesis

Dr. Rafael Rodríguez Pasqués

Lugar de trabajo

INSTITUTO DE GEOCRONOLOGIA Y GEOLOGIA ISOTOPICA (INGEIS)

Tesis presentada para optar al título de Doctor en Ciencias Químicas

-1987-

Tesis - 2041
y.2

Héctor Osvaldo Panarello

*A mi esposa Estela
y a mis hijos Bernabé, Evangelina y Flavia*

AGRADECIMIENTOS

El autor agradece a su director de trabajos: Dr. Rafael Rodríguez Pasqués por los valiosos consejos y sugerencias. Al director del Instituto de Geocronología y Geología Isotópica (INGEIS), Dr. Enrique Linares por su apoyo espiritual y financiero durante los años de trabajo en el INGEIS y a los integrantes del Laboratorio de Isótopos Estables del Instituto, Lics. S. Valencio, R.G. Giovanelli, C. Dapeña, C. Ospital y Sr. E. Llambías, sin los cuales hubiera sido imposible este trabajo. Asimismo hace extensivo su agradecimiento a la Srta. Vilma Santinon que ha mecanografiado esta tesis.

- I N D I C E -

INTRODUCCION	1
Capítulo 1. LA CUESTION DE LA MEDICION DE ISOTOPOS ESTABLES EN NIVELES NATURALES	3
1.1. Fraccionamiento isotópico	3
1.2. Expresiones que cuantifican el fraccionamiento isotópico	4
1.3. Ordenes de magnitud y precisión de las medidas isotópicas	5
1.4. Instrumentación	6
1.5. Principales procesos que producen fraccionamiento isotópico	8
Capítulo 2. ESPECTROMETRO DE MASAS DE DOBLE COLECTOR PARA RELACIONES ISOTOPICAS	10
2.1. Espectrómetro básico de Nier McKinney y referencias al Micromass-602-D	10
2.2. Medición de las diferencias entre relaciones isotópicas de la muestra y referencia. Correcciones instrumentales	17
Capítulo 3. ISOTOPOS ESTABLES EN LA NATURALEZA Y SU MEDICION	27
3.1. Hidrógeno	27
3.2. Carbono	30
3.3. Oxígeno	32
3.4. Azufre	35
Capítulo 4. INVESTIGACIONES EMPRENDIDAS CON VISTA A LAS APLICACIONES PRACTICAS	37
4.1. Estudio del fraccionamiento isotópico introducido en la síntesis de benceno para análisis por carbono-14 a través de la variación del $\delta^{13}\text{C}$	37
4.2. Termometría basada en el fraccionamiento del ^{18}O entre el agua y el CaCO_3	41
4.3. Determinación de la relación $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ en muestras de materia orgánica. Modificaciones introducidas en la técnica de Hoefs y Schidlowsky (1967)	45
4.4. Determinación del factor de fraccionamiento, α , entre el CO_2 liberado por ataque con ácido fosfórico (100 %) del Már- mol de Carrara y el CO_2 en equilibrio con ACBA a 298 K	49
4.5. Métodos de determinación de relaciones isotópicas seguidos en este trabajo	52
4.6. Preparación de patrones. Reproducibilidad de los análisis isotópicos	60

Capítulo 5. APLICACION AL CONOCIMIENTO DE PROCESOS AMBIENTALES	66
5.1. Generalidades	66
5.2. La Hidrogeología y la Geotermia	66
5.3. El sistema geotermal de Copahue. Estudio isotópico	71
5.4. Modelo de funcionamiento del pozo termal Pedro Luro-1, partido de Villarino, provincia de Buenos Aires	76
5.5. Paleoambientes de formación de rocas y procesos metamór- ficos en Geología interpretados como variaciones en la composición isotópica del C y O	80
5.6. Aplicaciones a la Botánica	83
5.7. Isótopos estables livianos y su aplicación a la Medicina	88
5.8. Otras aplicaciones a las Ciencias Geológicas	91
5.9. Aplicaciones a la Hidrología y a la explotación petrolífera	91
LISTA DE TRABAJOS CITADOS EN EL TEXTO	93
APENDICE A	99
APENDICE B	101
APENDICE C	103

- INDICE DE FIGURAS -

Figura 1-1. Evolución del contenido isotópico en el tiempo del número de trabajos publicados en el mundo en Hidro- logía isotópica	1
Figura 1.1. Esquema general de un sistema de vacío	7
Figura 1.2. Esquema simplificado de purificación criogénica	7
Figura 2.1. Esquema simplificado del espectrómetro de Nier	12
Figura 2.2. Esquema muy simplificado de la válvula conmutadora	16
Figura 2.3. Sistema potenciométrico para la medición de relacio- nes isotópicas	18
Figura 2.4.a. Trazas espectrométricas para enriquecimiento nulo	19
Figura 2.4.b. Trazas espectrométricas para enriquecimiento no nulo	19
Figura 2.5. Forma de pico y Contribución por cola en el CO ₂	22
Figura 2.6. Corrección de la contribución de H ₃ ⁺ por extrapolación a corriente de H ₂ ⁺ → 0	27
Figura 4.1. Dispositivo rompe ampollas al vacío	48
Figura 4.2. Línea de preparación de muestras de hidrógeno con uranio como reductor	53

Figura 4.3. Línea de extracción de CO ₂ de carbonatos para la determinación de las relaciones ¹³ C/ ¹² C; ¹⁸ O/ ¹⁶ O	55
Figura 4.4. Línea de preparación de CO ₂ equilibrado con agua de acuerdo a Panarello y Parica (1984)	58
Figura 5.a. Recta meteórica promedio mundial de acuerdo a Craig (1961)	69
Figura 5.b. Recta meteórica para Sudamérica. No incluye estaciones Antárticas	69
Figura 5.c. Recta meteórica para Sudamérica incluyendo estaciones Antárticas	70
Figura 5.1. Mapa de muestreo y área de trabajo en Copahue-Caviahue	74
Figura 5.2. Valores isotópicos δ ² H vs. δ ¹⁸ O para las muestras analizadas en Copahue Caviahue	76
Figura 5.3. Modelo de funcionamiento del pozo geotérmico Copahue-1	76
Figura 5.4. Aguas superficiales y subterráneas de la cuenca de Bahía Blanca	78
Figura 5.5. Modelo de mezcla de aguas formacionales y dulces en el pozo Pedro Luro-1	79
Figura 5.6.a. Valores δ ¹³ C y δ ¹⁸ O de todas las muestras analizadas (Pie de Palo)	81
Figura 5.6.b. Ampliación de 5.6.a. mostrando detalles de las cZ. c.p.a. y cP.....	82
Figura 5.7. Ciclos C-3 y C-4	85
Figura 5.8. Distribución δ ¹³ C de las plantas C-3 , C-4 y otros materiales de referencia	86
Figura 5.9. Distribución del δ ¹³ C en Eragrostideae	86

- INDICE DE TABLAS Y CUADROS -

Cuadro 2.1. Abundancia relativa de las especies isotópicas del carbono en el patrón PDB	24
Cuadro 3.1. Factores de fraccionamiento a 25°C entre varios carbonatos con H ₃ PO ₄ (100) según Sharma y Clayton (1969)	34
Cuadro 4.1. δ ¹³ C en las distintas etapas de síntesis de benceno	40
Cuadro 4.2. Valores isotópicos, temperatura y composición mineralógica de las muestras analizadas	44

Cuadro 4.3. Valores $\delta^{13}\text{C}$ obtenidos al bajar la temperatura y aumentar el tiempo de reacción	47
Cuadro 4.4. $\delta^{13}\text{C}$ de muestras con tiempo de reacción decreciente	47
Cuadro 4.5. Valores $\delta^{13}\text{C}$ sobre muestras de benceno dentro de un capilar	48
Cuadro 4.6. Valores del CO_2 equilibrado con Carrara y con ACBA contra CO_2 -INGEIS-3	50
Cuadro 4.7. Comparación de ventajas y desventajas de las líneas de preparación de hidrógeno	54
Cuadro 4.8. Valores del patrón ACBA obtenidos por ambos métodos de extracción	55
Cuadro 4.9. Comparación de las principales técnicas de preparación de muestras para la determinación espectrométrica del $\delta^{34}\text{S}$	59
Cuadro 4.10. Patrones internos preparados en el INGEIS por el autor	60
Cuadro 4.11. Valores $\delta^{18}\text{O}$ y $\delta^{13}\text{C}$ del CO_2 -INGEIS-1	62
Cuadro 4.12. Valores $\delta^{18}\text{O}$ y $\delta^{13}\text{C}$ del CO_2 -INGEIS-2	63
Cuadro 4.13. Valores $\delta^{13}\text{C}$ del CO_2 -INGEIS-4	64
Cuadro 4.14. Valores $\delta^{18}\text{O}$ y $\delta^2\text{H}$ del H_2O -INGEIS-6	64
Cuadro 4.15. Valores $\delta^{18}\text{O}$ y $\delta^2\text{H}$ del H_2O -INGEIS-7	65
Cuadro 4.16. Valores $\delta^{18}\text{O}$ y $\delta^2\text{H}$ del H_2O -INGEIS-8	65
Cuadro 4.17. Valores $\delta^{34}\text{S}$ del patrón SO_2 -INGEIS-11	66
Cuadro 5.1. Valores isotópicos y análisis químicos de las muestras analizadas	75
Cuadro 5.2. Valores $\delta^{13}\text{C}$ del CO_2 del pozo Copahue-1 y de otras manifestaciones de vapor y gas	77
Cuadro 5.3. Composición química corregida por aire expresada como % de volumen y temperatura del reservorio, estimada por el geotermómetro de D'Amore y Panichi (1930)	77
Cuadro 5.4. Comparación de los valores promedio de $\delta^{18}\text{O}$ y $\delta^{13}\text{C}$ de las cZ y las cP	83
Cuadro 5.5. Valores $\delta^{13}\text{C}$ de los ejemplares de <u>Poaceae</u> analizados	87
Cuadro 5.6. Evolución de la prueba respiratoria en cuatro niños	90

INTRODUCCION

Desde el descubrimiento del isótopo estable pesado del hidrógeno, deuterio (D o 2H) por Urey *et al.* (1932), se ha avanzado en forma vertiginosa en la técnica de medición de isótopos estables de elementos livianos.

Con el advenimiento del espectrómetro de masas de doble colector, doble sistema de introducción y válvula de conmutación de Nier y Mckinney (Nier *et al.*, 1947; Mckinney *et al.*, 1950) se ha logrado una precisión superior a un orden de magnitud en la determinación de relaciones entre concentraciones de isótopos del hidrógeno, carbono, nitrógeno y azufre respecto a la obtenida en la década de 1930.

A partir de la disponibilidad de este espectrómetro, se fueron desarrollando técnicas de preparación de muestras cada vez más elaboradas que permitieron hacer del análisis isotópico una tarea de rutina, a la vez que dotaban al investigador de una herramienta poderosa para la dilucidación de problemas en Geología e Hidrogeología. Con el tiempo se observó la utilidad para otras ciencias como la Química, Medicina, Botánica, etc. y actualmente no hay prácticamente campo donde no sea factible aplicar con éxito el análisis isotópico. En la figura 1-1 se puede ver en forma de histograma la evolución en el número de trabajos publicados sólomente en Hidrología Isotópica.

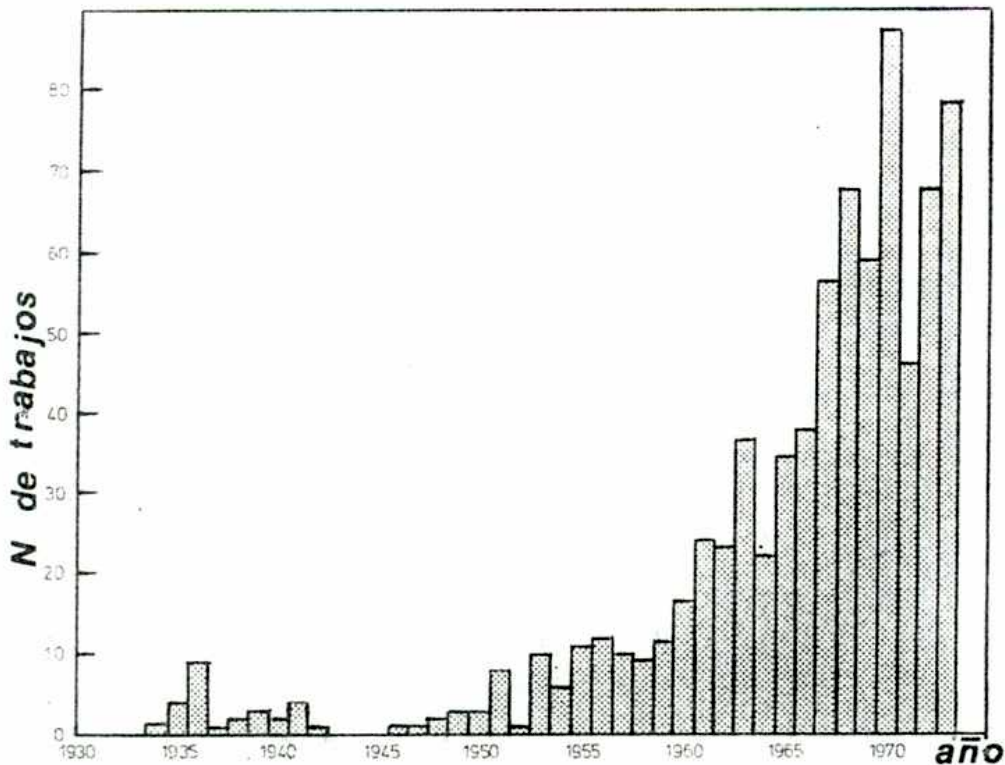


Figura 1-1. Evolución en el tiempo del número de trabajos publicados en el mundo en Hidrología Isotópica.

En las páginas siguientes se encuentra la descripción de las técnicas usadas mundialmente para la medición de relaciones entre isótopos de H, C, O, y S. Paralelamente se presentan las causas principales que producen fraccionamiento isotópico en la naturaleza así como los principios básicos de la Hidrología Isotópica.

Se describen con más detalle los métodos utilizados en la República Argentina por el Instituto de Geocronología y Geología Isotópica (INGEIS), a cuyo desarrollo contribuyó significativamente el autor de esta tesis a lo largo de 10 años de trabajo.

También se comentan, junto con la descripción del espectrómetro de masas de Nier et al., las características más salientes del equipo Micromass 602-D empleado para el desarrollo de estas investigaciones.

Asimismo se estudia y "certifica" la precisión y exactitud alcanzadas a través de la evaluación estadística de los resultados obtenidos sobre once patrones internos durante más de siete años de operación.

Más adelante se concentra la atención a la aplicación de esta herramienta a la resolución de problemas concretos, objetivo de este estudio, que se han podido dilucidar gracias a la existencia del fraccionamiento isotópico y la posibilidad de su medición precisa.

Se hace hincapié en el uso de la dependencia del factor de fraccionamiento respecto de la temperatura, que permite usarlo como geotermómetro y en las características conservativas y no contaminantes de las especies isotópicas naturales que las transforman en trazadores casi ideales.

Por otra parte, la medición del fraccionamiento introducido sobre el oxígeno e hidrógeno a temperaturas elevadas, permitió el planteo de modelos semicuantitativos del fraccionamiento de sistemas geotermales.

El fraccionamiento del carbono-14 durante la síntesis de benceno a partir de CO_2 pudo también ser evaluado a través del seguimiento del isótopo carbono-13. Este hecho ha dado sustentación experimental a hipótesis largamente aceptadas sin su debida comprobación.

La precisión y exactitud alcanzadas, junto a la interrelación de constantes termodinámicas, se utilizó para la determinación del factor de fraccionamiento entre el CO_2 extraído por ataque con H_3PO_4 del patrón mármol de Carrara y el CO_2 equilibrado con el "agua corriente de Buenos Aires" (ACBA) a la temperatura de 25°C . La coincidencia entre el valor obtenido experimentalmente y el hallado indirectamente en la literatura dan cuenta de la bondad y confiabilidad de esta nueva constante.

Las investigaciones, desarrollos y resultados particulares de esta tesis se describen detalladamente en los capítulos 4° y 5°.

1. LA CUESTION DE LA MEDICION DE LOS ISOTOPOS ESTABLES EN NIVELES NATURALES

1.1 Fraccionamiento isotópico

En páginas posteriores se darán a conocer los fenómenos naturales que producen el fraccionamiento isotópico, aquí se dará una definición de este término, tratando de hacerla lo más general posible puesto que su existencia es la base de las técnicas isotópicas y de las aplicaciones de éstas como auxiliares de la ciencia.

"... Los isótopos de un dado elemento químico poseen el mismo número e igual distribución de sus electrones, de allí que sus propiedades químicas sean similares, por esto es posible encontrarlos indistintamente en las estructuras moleculares, ya que poseen las mismas valencias, electroafinidades casi idénticas y radios atómicos y iónicos similares, que hacen posible que compartan las redes cristalinas. No obstante, esa similitud no es ilimitada y existen diferencias muy leves -pero medibles- en el comportamiento de especies químicas homólogas que contienen distintos isótopos del mismo elemento.

Estas diferencias hacen que tanto en la naturaleza como en el laboratorio, se produzcan redistribuciones de los distintos isótopos entre fases o compuestos químicos presentes en el sistema. Esta acomodación hacia un estado de equilibrio estable o inestable, que no afecta por igual a ambas especies isotópicas se conoce bajo la denominación de fraccionamiento isotópico..." (cf. Panarello, 1982).

De lo expuesto surge que para una buena evaluación del contenido isotópico, aparte de las precauciones inherentes a todo muestreo químico, se debe tener en cuenta la necesidad de no introducir fraccionamiento en los procesos y operaciones de colección y en la transformación de la muestra en gas de medición para espectrometría de masas.

Para lograr este objetivo las líneas de preparación deben cumplir diversos requisitos, a saber:

a- Las transformaciones se deben llevar a cabo bajo alto vacío con el fin de evitar la contaminación con gases del aire, fundamentalmente O_2 , N_2 , CO_2 y H_2O en las determinaciones de las relaciones $^{18}O/^{16}O$, $^{15}N/^{14}N$, $^{13}C/^{12}C$, $^2H/^1H$, etc. En todas las líneas de extracción diseñadas se trabaja a presiones residuales de 10^{-2} - 10^{-3} Pa.

b- Las reacciones deben llegar a compleción y los rendimientos deben rondar el 100%, dado que la discriminación isotópica puede ser severa en procesos con rendimientos menores del 95%.

c- Los gases obtenidos deben ser de alta pureza, las líneas deben poseer sistemas de purificación capaces de remover contaminantes que en el espectrómetro producirían iones de masas similares a las que se busca evaluar y contaminarían el tubo analizador (v. gr. N_2O^+ sobre CO_2^+ , masa 44; CO^+ sobre N_2^+ , masa 28). En general los sistemas de vacío deben tener trampas y seguros para evitar la entrada de fluidos como el aceite de las bombas difusora o rotatoria y sus productos de descomposición que darían lugar a la formación de iones hidrocarbonados de masas diversas que son superponibles con los picos de las muestras.

1.2. Expresiones que cuantifican el fraccionamiento isotópico

Entre las diversas expresiones que cuantifican el fraccionamiento isotópico se consideran como más apropiadas las siguientes:

1.2.1. Relación isotópica

Es el cociente entre el número de moléculas de la especie pesada (en general la menos abundante) y la especie liviana (en general la más abundante).

Sea un elemento químico A con dos isótopos estables (A_1) (liviano) y (A_2) (pesado). La relación isotópica, R, se define como

$$R = \frac{nA_2}{nA_1}, \text{ en que } nA_1 \text{ y } nA_2 \text{ representan el número de moléculas de cada isótopo respectivamente.}$$

como ejemplo:

$$R^{18} = {}^{18}O/{}^{16}O \quad R^{13} = {}^{13}C/{}^{12}C$$

1.2.2. Factor de fraccionamiento (α)

Es el cociente entre las relaciones isotópicas de equilibrio de un elemento (o especies en que interviene) entre dos fases o compuestos:

$$\alpha_{c,d} = \frac{(nA_2/nA_1)_c}{(nA_2/nA_1)_d}$$

por ejemplo en el equilibrio entre el CH_4 y el CO_2 , α_{CH_4,CO_2} para el carbono es:

$$\alpha_{CH_4,CO_2} = \frac{({}^{13}C/{}^{12}C)_{CH_4}}{({}^{13}C/{}^{12}C)_{CO_2}}$$

α tiene el valor de una constante de equilibrio termodinámico y por lo tanto depende de la temperatura.

1.2.3. Factor de enriquecimiento

$$\epsilon = \alpha - 1 \text{ o bien } \epsilon(\%) = 1000 \epsilon$$

1.2.4. Desviación isotópica

Es el parámetro más usado en la literatura. Se define como:

$$\delta A_2 = \frac{(nA_2/nA_1)_m - (nA_2/nA_1)_p}{(nA_2/nA_1)_p}$$

m: denota la muestra en estudio
p: patrón

Por ejemplo para el oxígeno-18

$$\delta^{18}O = \frac{(^{18}O/^{16}O)_m - (^{18}O/^{16}O)_p}{(^{18}O/^{16}O)_p}$$

En la literatura se debe informar respecto de un patrón internacional que se define para cada elemento y se tratará en el capítulo 3. Para mayor practicidad, teniendo en cuenta que los enriquecimientos en la naturaleza son muy pequeños, se usa el $\delta(\%) = 1000 \delta$.

1.3. Ordenes de magnitud y precisión de las medidas isotópicas

Para dar una idea de los fraccionamientos que se deben medir, consideremos que el ^{18}O varía en la naturaleza entre aproximadamente $\delta^{18}O = -55\%$ para las aguas isotópicamente más livianas de la precipitación nival en la Antártida hasta alrededor de un $+20\%$ en aguas de lagos sometidas a evaporación muy intensa. La mayoría se halla, no obstante, entre -18 y $+2\%$ todos los δ referidos al patrón internacional V-SMOW (Standard Mean Ocean Water, preparado en Viena), (Craig, 1961; Gonfiantini, 1978). Todo este intervalo considerado, significa que el total de variación a medir oscila entre $+2\%$ respecto a V-SMOW: 1997,38 ppm hasta -18% sobre el mismo patrón: 1957,52 ppm. Si se considera que el error aceptable en rutina en la determinación del $\delta^{18}O$ es del $0,2\%$ el espectrómetro debe discernir entre p.e. 1993,4 (0%) y 1993,8 ppm (0,2%) o sea 0,4 en ca 2000 ppm. Razonando en forma análoga se deben distinguir 0,2 en 150 ppm para deuterio. Esto pone de manifiesto la sensibilidad y precisión necesarias para estudios isotópicos en niveles naturales y condiciona las características del equipo de medición y las líneas de extracción.

El espectrómetro de Nier-Mckinney con doble colector y doble sistema de introducción, permite la comparación rápida y en condiciones similares de la relación isotópica de la muestra a medir y la referencia que sirve de

término de comparación.

1.4. Instrumentación

1.4.1. Sistemas de alto vacío

Todo lo referente al espectrómetro de masas se tratará en el capítulo 2. Aquí se darán los elementos comunes de las líneas de extracción que serán detalladas al tratar cada elemento (capítulo 3).

Todas las líneas de extracción están construidas en su mayor parte en vidrio borosilicatado. Sólo aquellas partes sometidas a uso intenso, como los conductos múltiples, son de acero inoxidable 316 y los puentes de pre-vacío, que están contruidos en cloruro de polivinilo (PVC).

El sistema de vacío de cada línea consta de una bomba rotatoria de pre-vacío de dos etapas, capaz de bajar la presión del sistema a aproximadamente 1 Pa (figura 1.1.), este valor se mide con un medidor de termocupla o un "Pirani". A continuación, en la cabeza de estas bombas se coloca una válvula solenoide que evita el ascenso del aceite al sistema de vacío en caso de corte de energía eléctrica. El vacío principal (alto vacío) está a cargo de una bomba difusora de aceite de siliconas que reduce la presión en el sistema hasta ca 10^{-4} Pa, medido en un "Penning". La capacidad de las bombas rotatorias oscila comúnmente entre 0,4 - 0,8 L.S⁻¹ en tanto que las bombas de difusión poseen un caudal típico de 70 L.S⁻¹. Entre la bomba de alto vacío y el sistema se coloca un deflector o una trampa fría para evitar que los fluidos pasen al sistema y lo contaminen.

Para producir vacío cuando la bomba difusora está encendida y se expuso el sistema a presión atmosférica se dispone de un puente de pre-vacío.

El sistema de vacío está comandado por un módulo electrónico que además de las llaves y fusibles provee un sistema de corte de la difusora por falta de pre-vacío o de fluido refrigerante.

1.4.2. Sistemas de purificación de muestras

1.4.2.1. CO₂. Purificación criogénica

En la determinación de las relaciones isotópicas $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ y $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ tanto en carbonatos, silicatos como en agua y materia orgánica el gas usado en la medición espectrométrica es el CO₂.

La purificación de este gas que generalmente se encuentra acompañado de aire y agua se lleva a cabo en dos etapas (figura 1.2.).

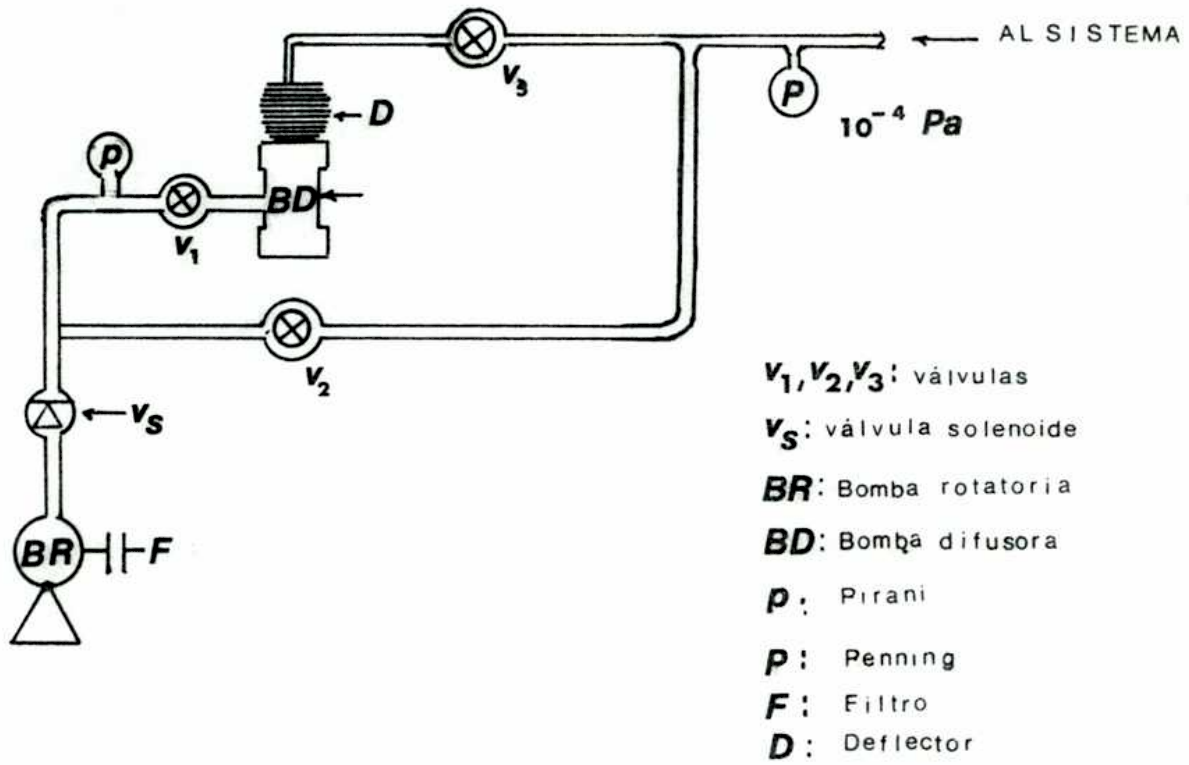


Figura 1.1. Esquema general de un sistema de vacío

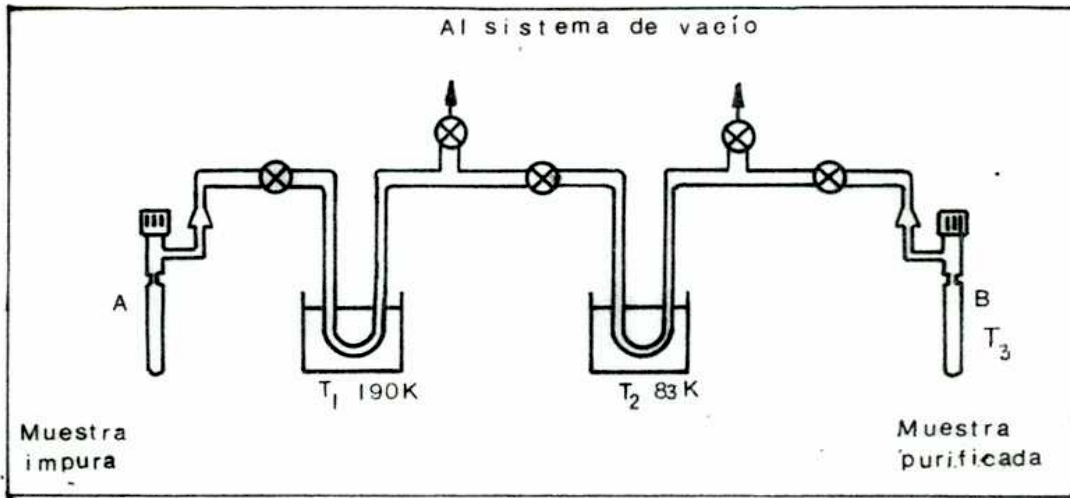


Figura 1.2. Esquema simplificado de purificación criogénica.

En la rama, conectada al sistema de alto vacío de la figura 1.2., se procede a enfriar la trampa (T1) con hielo seco y acetona. La temperatura de la misma, 190 K, condensa la humedad en forma cuantitativa pero no el CO_2 . Seguidamente se coloca un termo o vaso Dewar con nitrógeno líquido en T2 a 83 K, donde se congela el CO_2 . A continuación se abre el sistema al vacío con lo que se extraen todos los gases no condensables como el N_2 y O_2 . Una vez recuperado el vacío se pasa el termo con nitrógeno líquido de T2 a T3, previo cerrado del sistema de evacuación y se permite sublimar el CO_2 de T2 a T3. Se cierra el colector B y se tiene el gas purificado para espectrometría de masas.

1.4.2.2. Purificación del hidrógeno

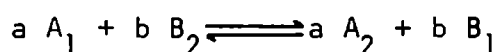
En este caso los contaminantes pueden ser los mismos (aire, agua), pero el H_2 no es condensable a 83 K. En forma análoga al CO_2 la humedad se elimina por entrampado con hielo seco y acetona (o bien con nitrógeno líquido), en tanto que para separar el aire del hidrógeno se procede a retener este último con uranio activado a 363 K (Friedman and Hardcastle, 1970). A esa temperatura se forma UH_3 , sólido. Posteriormente se expone el hidruro al vacío con lo que se eliminan los restos de aire. Ahora, calentando a 900 K, se procede a la descomposición del hidruro del que se libera hidrógeno puro.

1.5. Principales procesos que producen fraccionamiento isotópico

1.5.1. Reacciones de intercambio isotópico

El término intercambio isotópico incluye procesos con mecanismos diversos. En adelante se usará para aquellos procesos en que no se producen cambios químicos pero sí en la distribución isotópica entre sustancias químicas, fases o moléculas individuales.

Si se considera la reacción de intercambio siguiente:



donde A y B son moléculas que contienen algún elemento como constituyente común. Los subíndices (1) y (2) indican que las moléculas contienen sólo el isótopo pesado o el liviano. De acuerdo con la mecánica estadística:

$$K = \frac{Q_{A_2}}{Q_{A_1}} \bigg/ \frac{Q_{B_2}}{Q_{B_1}}$$

donde K es la constante de equilibrio y Q_i son las funciones de partición.

La función de partición de una molécula está definida como:

$Q = \sum_n g_n e^{-E_n/KT}$, la suma se extiende a todos los niveles permitidos de energía. E_n ; g_n es el peso estadístico del n ésimo nivel. Bigeleisen and Mayer (1947) y Urey (1947) han demostrado que con excepción del hidrógeno, en que no se pueden despreciar las energías rotacionales, es suficiente tener en cuenta una función de partición modificada (Q') que involucra sólo los estados vibracionales.

La dependencia de la constante de equilibrio, K , con la temperatura puesta aquí de manifiesto es la propiedad más importante desde el punto de vista geológico. Es interesante notar que para ciertos valores de la temperatura la constante de equilibrio puede pasar de valores menores que la unidad a valores mayores y viceversa.

Cabe consignar que hacia los 0 K la constante K tiende a cero (o ∞), lo que corresponde a la separación isotópica completa. Esta condición no es alcanzable en la práctica debido a la baja velocidad de reacción en las vecindades de esa temperatura.

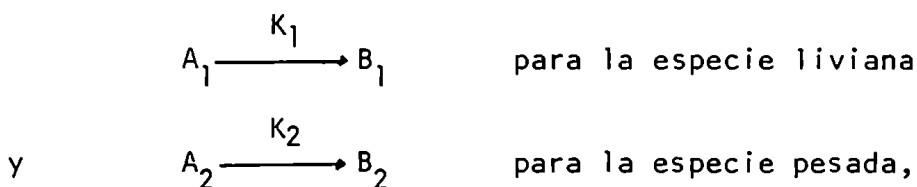
A temperaturas muy altas (ca. 1300 K) las diferencias en las propiedades químicas de los isótopos se desvanece y por lo tanto el fraccionamiento isotópico (si $T \rightarrow \infty$, $\alpha \rightarrow 1$).

1.5.2. Efectos cinéticos

1.5.2.1. Constante de velocidad de reacción

Las medidas del fraccionamiento isotópico durante reacciones químicas irreversibles han demostrado siempre un enriquecimiento preferencial de la especie liviana en los productos de reacción. La naturaleza de este fraccionamiento se debe a la energía vibracional más baja del estado fundamental de la molécula que contiene el isótopo pesado, que resulta por lo tanto menos reactiva que la liviana.

Tomando como hipótesis la teoría del complejo de transición se supone que existe un número pequeño de moléculas activadas en equilibrio con los reactivos y que la velocidad de reacción está controlada por la velocidad de descomposición de las mismas. El fraccionamiento isotópico introducido en el curso de una reacción unidireccional se puede considerar en términos de la relación de las velocidades para las especies isotópicas. Sea la reacción



la relación de constantes de velocidad K_1/K_2 se expresará, como en el caso de las constantes de equilibrio, en términos de las funciones de partición: la relación entre las funciones de los isótopos reactivos y la de las especies activadas.

1.5.2.2. Difusión

En la fase gaseosa, como ejemplo, las moléculas que contienen el isótopo más liviano se mueven más rápidamente que aquellas con el más pesado. De acuerdo a la ley de Graham, las velocidades medias de traslación de las moléculas de un gas es inversamente proporcional a la raíz cuadrada de las masas moleculares. Para el CO_2 con ^{13}C (masa 45) y el CO_2 con ^{12}C (masa 44).

$$\frac{\text{velocidad } (^{12}\text{CO}_2)}{\text{velocidad } (^{13}\text{CO}_2)} = \left[\frac{45}{44} \right]^{1/2} = 1.011,$$

por lo que la velocidad promedio de las moléculas de masa 44 es un 11% superior a las de masa 45.

Otros procesos físicos muy importantes como la evaporación y la condensación se tratarán en el capítulo 3.

2. ESPECTROMETRO DE MASAS DE DOBLE COLECTOR PARA RELACIONES ISOTOPICAS

2.1. Espectrómetro básico de Nier-McKinney y referencias al "Micromass 602-D"

2.1.1. Antecedentes

Los primeros estudios de la composición isotópica de aguas naturales se hicieron en la primera mitad de la década de 1930, midiendo las pequeñas diferencias de densidad que resultaban del contenido distinto de isótopos pesados. Este método, que sólo tiene interés histórico, estaba sujeto a errores muy grandes, razón por la cual a menudo los resultados eran inexplicables. No obstante a pesar de las dificultades analíticas, se identificaron las principales características de las variaciones isotópicas en aguas naturales.

Luego de la Segunda Guerra Mundial las mejoras trascendentes y refinamientos introducidos en la técnica de la espectrometría de masas (Thode et al., 1945; Nier, 1947; Nier et al., 1947; McKinney et al., 1950; Wanless and Thode, 1953 y otros) permitieron realizar medidas precisas de relaciones isotópicas en compuestos naturales.

El espectrómetro de masas de Nier (Nier op.cit.) ha sido decisivo

para el estudio de la geoquímica de los isótopos estables de elementos livianos como el hidrógeno, carbono, nitrógeno, azufre, etc. Todos los espectrómetros de masas modernos usados en este campo de investigación derivan del de Nier.

2.1.2. Descripción

2.1.2.1. Generalidades

En esencia un espectrómetro de masas consiste en un tubo (figura 2.1.) en el cual se mantiene ultra alto vacío por medio de bombas rotativas y difusoras o turbomoleculares, con una fuente de iones emplazada en un extremo y un sistema de colectores en el otro. La parte central del tubo es curva y se halla inmersa en un campo magnético.

El vacío del espectrómetro debe ser al menos de 10^{-4} Pa, pero usualmente es de dos órdenes de magnitud menor. En el espectrómetro usado en los laboratorios del INGEIS, un VG-Micromass 602-D, alcanza un vacío menor que $5 \cdot 10^{-8}$ Pa, con una bomba rotatoria de $0,8 \text{ L.S}^{-1}$ y una difusora de aceite de siliconas especial de 150 L.S^{-1} .

A 10^{-4} Pa el camino libre medio de las moléculas es alrededor de 150 m, mucho mayor que las dimensiones del tubo. Por lo tanto la probabilidad de choques entre moléculas y iones es muy baja. En la fuente de iones, donde se admite el gas, la presión es más alta $10^{-1} - 10^{-2}$ Pa ($< 10^{-4}$ Pa en el Micromass).

Un buen vacío también reduce la contribución del fondo a los haces iónicos al bajar la cantidad de gases residuales presentes en el tubo analizador.

La presión en el tubo se mide usualmente con medidores de ionización o del tipo de cátodo frío (Penning). El vacío se mejora por calentamiento periódico de todo el sistema a 150-200 °C.

2.1.2.2. La fuente de iones

El gas cuya relación isotópica se desea medir se admite a la fuente de iones del espectrómetro donde se transforma parcialmente en iones positivos por impacto con electrones emitidos por un filamento de tungsteno o renio. El haz electrónico viaja en conjunto en línea recta, normal a la trayectoria de los iones, pero el camino de los electrones individuales es helicoidal por efecto de un campo magnético débil exterior, con el objeto de aumentar la probabilidad de impacto sobre las moléculas del gas.

Los electrones adquieren en el campo acelerador una energía del orden de los 100 eV, suficiente para ionizar el gas y su flujo, unos pocos cientos de microamperes, se mantiene constante por medio de un circuito electróni-

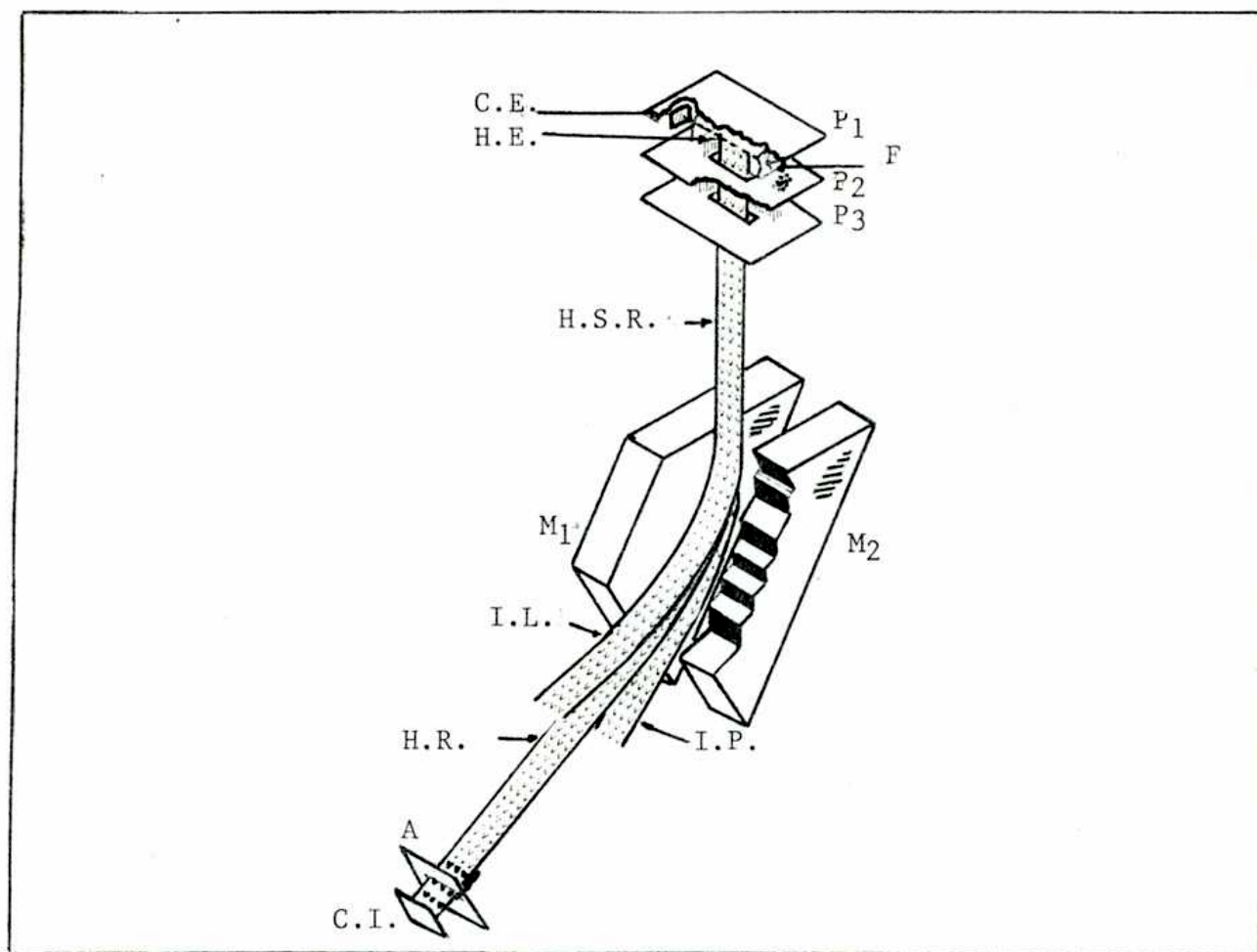


Figura 2.1. Esquema simplificado del espectrómetro de Nier

Referencias

- CE: Colector de electrones
- A : Placa de salida del analizador
- CI: Colector de iones
- RH: Haz de iones resuelto
- H : Iones muy pesados para ser colectados
- L : Iones muy livianos para ser colectados
- HE: Haz de electrones
- F : Filamento
- M_1 y M_2 : Polos del imán
- P1, P2, P3 : Placas aceleradoras
- HSR: Haz iónico no resuelto

co realimentado.

La cámara de ionización, en la fuente de iones se mantiene a una alta tensión positiva del orden de 1 a 3 kV, dependiendo de las características del espectrómetro y de las masas de los iones a detectar.

Los iones positivos se extraen de la cámara de ionización por medio de la placa extractora que tiene una tensión menor, luego se los acelera a través de la última ranura de colimación que está conectada a masa.

Sin considerar la pequeña energía que poseen los iones antes de ser acelerados en el campo eléctrico, habrán adquirido a la salida de la fuente iónica una energía cinética, E según:

$$E = 1/2 m v^2 = n e V \quad (2.1.)$$

donde m : masa del ión

v : velocidad del ión

V : tensión de aceleración

e : carga eléctrica elemental

n : número de electrones arrancados

Por lo tanto $n e$ es la carga eléctrica total del ión. En todos los casos de interés $n = 1$.

2.1.2.3. El campo magnético

Los iones viajan a lo largo del eje del tubo del espectrómetro de masas y luego entran en un campo magnético cuyas líneas de fuerza son normales a la trayectoria. Aquí experimentan una fuerza igual a $H n e v$, donde H es la intensidad del campo magnético. Como consecuencia, los iones seguirán una órbita circular, cuyo radio, r , resulta de balancear la fuerza centrífuga y la fuerza de deflexión.

$$H n e v = m v^2 / r \quad (2.2.)$$

eliminando v de (2.1.) y (2.2.) se puede despejar el radio como:

$$r = 1/H \left[\frac{2 m v}{n e} \right]^{1/2} \quad (2.3.)$$

De aquí se deduce que los iones que tienen diferente relación masa a carga, emergerán del campo magnético siguiendo trayectorias diferentes y se pueden coleccionar por separado. Para los mismos valores de V y H , los iones que tienen la misma carga, pero masa mayor se desviarán menos que los de masa menor.

Variando la tensión de aceleración, V , o el campo magnético H en for-

ma apropiada se pueden hacer incidir sobre los colectores iones de cualquier relación masa a carga.

Si H se expresa en tesla, V en volt, m en unidades de masa atómica (u) y r en cm, la ecuación (2.3.) se puede escribir como:

$$r = \frac{0,0144}{H} \left[\frac{m V}{n} \right]^{1/2} \quad (2.4.)$$

En el espectrómetro Micromass 602-D, con una tensión de 1650 V, un imán permanente de ca. 0,5 tesla, se obtiene un radio de 7,76 cm para la masa 44.

Si bien el campo magnético se suministra a menudo por medio de un electroimán de corriente variable, es práctico usar un imán permanente en los espectrómetros para medir relaciones isotópicas. En este caso, por supuesto, la variable de enfoque es sólo el campo acelerador.

2.1.2.4. Los colectores de iones

Los espectrómetros de masas diseñados para la medida altamente precisa de relaciones isotópicas, se equipan con dos colectores que reciben simultáneamente las dos especies isotópicas cuya relación se está determinando.

En el espectrómetro de Nier, los iones de la especie más abundante (que es en general la más liviana), se colectan sobre una placa (colector mayor); una ranura practicada en esta placa permite que los iones de la especie menos abundante alcancen un segundo colector (colector menor) que consiste en una caja de Faraday. Los supresores de electrones, que tienen una tensión negativa de unas pocas decenas de volt, sirven para devolver a los colectores los electrones secundarios emitidos por el impacto de los iones de alta energía, que de otra forma pueden afectar el valor de la corriente transportada por las especies iónicas. Los anillos de guarda previenen pérdidas de corriente entre el supresor de electrones y el colector principal.

A cada colector se le incorporan resistencias de alto valor, como ser $10^{+11} \Omega$ para el menor y $10^9 - 10^{10} \Omega$ para el mayor. Por lo tanto las corrientes transportadas por los haces iónicos isotópicos, del orden de 10^{-11} A para el menos abundante y 10^{-9} A para el más abundante, en condiciones normales de trabajo, producirán al fluir caídas de potencial que luego de ser amplificadas se comparan en un sistema potenciométrico.

Los amplificadores de corriente continua deben ser de alta calidad, es decir alta impedancia de entrada, bajo ruido y gran estabilidad.

En el caso de las determinaciones de $^{18}_0/^{16}_0$ sobre CO_2 las especies isotópicas de masas 44 y 45 se colectan juntas en el colector mayor y se debe aplicar una corrección al resultado.

Otros espectrómetros como el Micromass 903 tienen tres colectores, dos menores y uno mayor, que reciben las masas 44, 45 y 46 por separado. Este arreglo permite medir simultáneamente las relaciones $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ y $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$.

El sistema de doble colector usado para CO_2 , SO_2 y N_2 no sirve para determinar la relación $^2\text{H}/^1\text{H}$, debido a que las especies isotópicas H_2^+ y $^2\text{H}^1\text{H}^+$ tienen una diferencia relativa de masas apreciable (2 : 3) y por lo tanto los haces iónicos estarán muy distantes, en ese caso se usan dos cajas de Faraday separadas. En el espectrómetro de Nier (Friedman, 1953) se coloca una rama adicional al tubo. En el Micromass 602-D, existe otro tubo (tubos siameses) con los colectores de diseño adecuado amén de una fuente de iones especial. De esta manera el 602-D consiste prácticamente en dos espectrómetros uno para masas altas y otro para H_2 , que comparten el sistema de vacío.

2.1.2.5. El sistema de introducción doble

La variación relativa de la composición isotópica de las muestras, se puede medir con gran precisión respecto de una referencia que se introduce en el espectrómetro de masas en forma alternativa con éstas, por medio de un sistema doble de introducción.

El sistema más común para muestras gaseosas, consiste en dos reservorios, uno lleno con el espécimen bajo investigación y el otro con una referencia. La presión de los gases debe ser ajustada en forma independiente a fin de producir la misma corriente en el colector mayor, para lograrlo se emplean fuelles metálicos (Micromass, Finnigan) o un sistema de vidrio cuyo volumen se puede variar introduciendo mercurio.

Los dos reservorios se conectan en forma independiente con la fuente de iones a través de un sistema de alta impedancia y un sistema de válvulas. El sistema de alta impedancia consiste en capilares de acero inoxidable o cobre de un diámetro interno de alrededor de 0,01 cm y una longitud de unos 50 cm, conectado de un lado al reservorio de gas y del otro a la válvula conmutadora a través de un sistema valvular. El capilar tiene una constricción cerca del final de su camino a la fuente de iones. El gas en el reservorio tiene una presión del orden de 10 kPa y entra en el capilar sin fraccionamiento isotópico porque el diámetro interno de éste es grande en comparación con el camino libre medio de las moléculas. En la constricción, el flujo gaseoso cambia de ser viscoso a molecular y se produce entonces fraccionamiento. No obstante el gradiente de presión y por lo tanto el flujo másico a lo largo del capilar es suficientemente intenso para prevenir la retrodifusión, como consecuencia la composición isotópica no varía con el tiempo. Se establece rápidamente un estado estacionario y el gas que penetra en la fuente de iones tiene la misma relación que el del reservorio (Nier op.cit.; Halsted and Nier, 1950).

Al mismo tiempo, las moléculas de gas son bombeadas fuera de la fuente de iones, las más livianas a mayor velocidad. Como resultado se alcanza un estado estacionario en el cual el gas realmente presente e ionizado en la fuente tiene una composición isotópica más alta, en un factor $(M_2/M_1)^{0,5}$ (apart. 1.5.2.2.) respecto del gas entrante (M_2 y M_1 son las masas moleculares con isótopo pesado y liviano respectivamente). A pesar de todo, este fraccionamiento no afecta a la medición ya que se produce con igual intensidad en ambos lados, muestra y referencia.

Con el sistema de introducción descrito el flujo gaseoso de la fuente de iones se puede reducir fácilmente de la alta presión del reservorio al valor apropiado para las mediciones y además mantener constantes las condiciones durante el tiempo requerido.

2.1.2.6. Válvula conmutadora

Para cambiar rápidamente la entrada a la fuente iónica de la muestra y la referencia y viceversa McKinney et al. (1950), diseñaron un sistema de válvulas magnéticas (figura 2.2.). Este sistema tiene la ventaja de no alterar el flujo gaseoso a través de los capilares cuando el gas no se admite a la fuente de iones. La desventaja es que la válvula puede perder ligeramente, en cuyo caso el gas admitido en la fuente se puede contaminar con el gas proveniente del otro reservorio. Esto se puede corregir como se verá en el apartado 2.2.2.

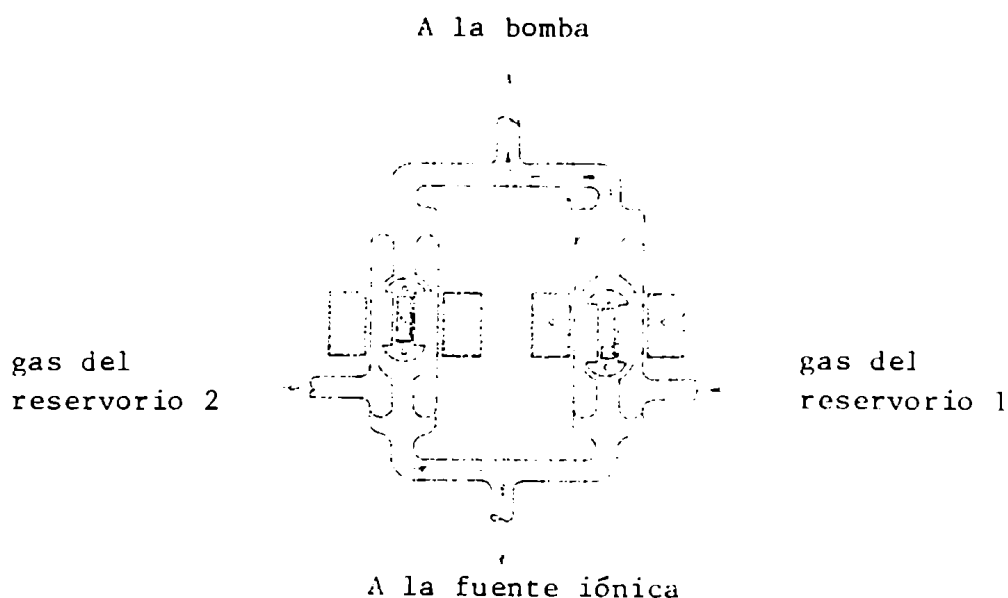


Figura 2.2. Esquema muy simplificado de la válvula conmutadora.

2.2. Medición de las diferencias entre relaciones isotópicas de la muestra y referencia. Correcciones instrumentales.

2.2.1. Medición

La corriente iónica que fluye hacia el colector mayor i_a da una caída de potencial $i_A \rho_A$ a través de la resistencia ρ_A (figura 2.3.).

$$V_A = -i_A \rho_A \quad (2.4.)$$

Una fracción C de V_A se toma del potenciómetro y se aplica al colector menor:

$$C V_A = -C i_A \rho_A = i_C \rho_C \quad (2.5.)$$

La tensión resultante en los terminales del amplificador B será:

$$V_B = -(i_B + i_C) \rho_B = i_B \rho_B + C i_A \rho_A \rho_B / \rho_C \quad (2.6.)$$

por lo tanto

$$C = \frac{\rho_C}{i_A \rho_A \rho_B} \cdot (V_B + i_B \rho_B) \quad (2.7.)$$

La compensación entre la caída de potencial debida a las corrientes iónicas de los dos colectores se alcanza si $V_B = 0$.

Sea C° el valor correspondiente a la compensación exacta, entonces:

$$C^\circ = \frac{i_B \rho_C}{i_A \rho_A} \quad (2.8.)$$

donde C° es proporcional a la relación de intensidades de ambos haces iónicos producidos por las diferentes especies isotópicas.

Se puede ver que $V_B > 0$ si $C > C^\circ$ (sobrecompensación) y $V_B < 0$ si $C < C^\circ$ (subcompensación). Con $C = 0$, $V_B = i_B \rho_B$ y la tensión leída en el registrador es proporcional a la corriente iónica que fluye del colector menor.

Las trazas del registrador, como las de la figura 2.4.a,b se obtienen cuando se introduce la muestra y referencia alternativamente en el espectrómetro de masas. En principio las compensaciones precisas para muestra y referencia C_M° y C_R° se pueden calcular a partir del gráfico midiendo las trazas. Sin embargo en la mayoría de los espectrómetros modernos se tiene salida digital de las integraciones en el tiempo (valor medio) para cada traza o bien la grabación en cinta o mini disco de las señales para cálculo automatizado. Para la realización de este trabajo se tomaron los datos integrados con una impresora y se efectúan luego los cálculos con ayuda de un ordenador de mesa.

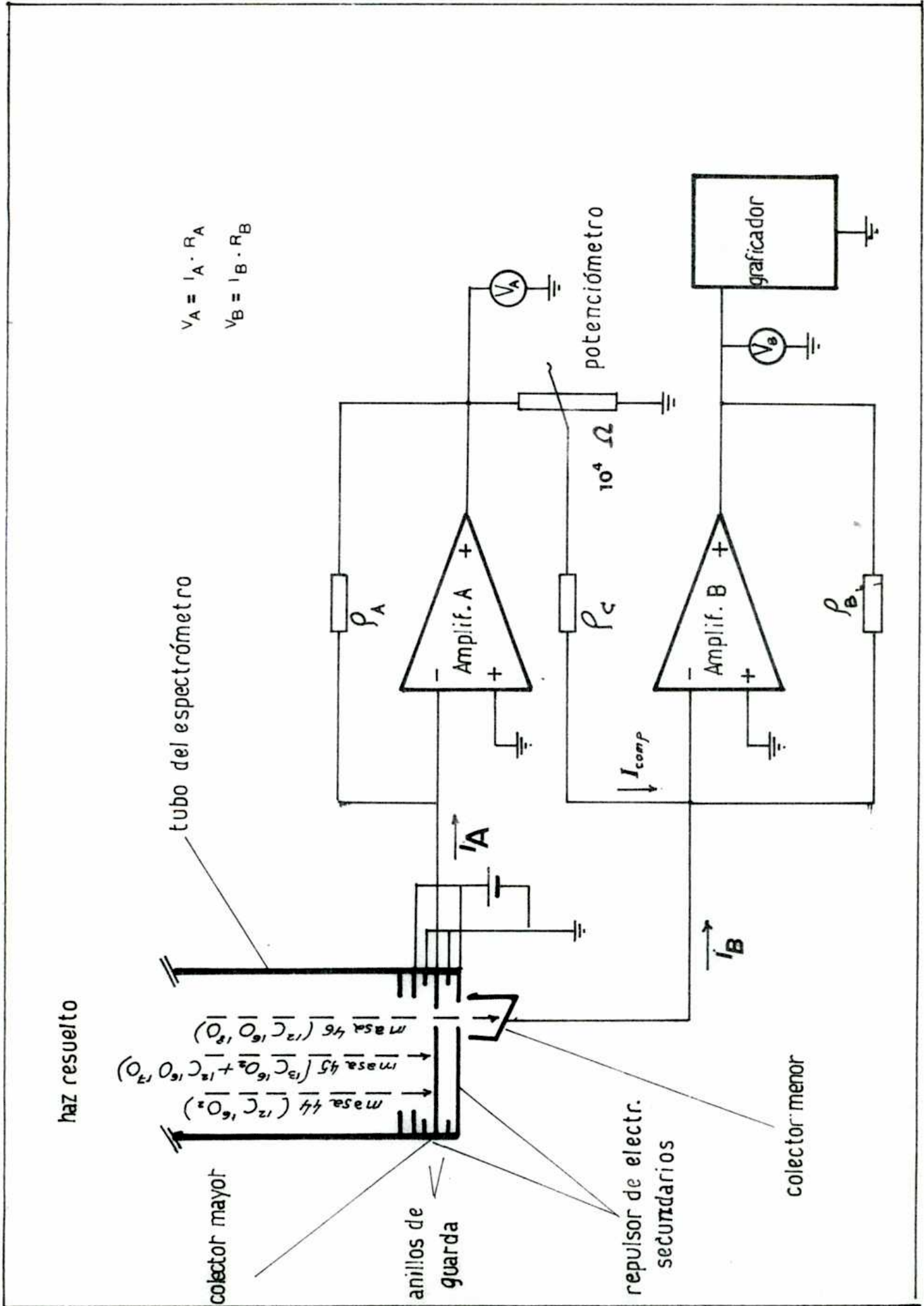


Figura 2.3. Sistema potenciométrico para la medición de relaciones isotópicas

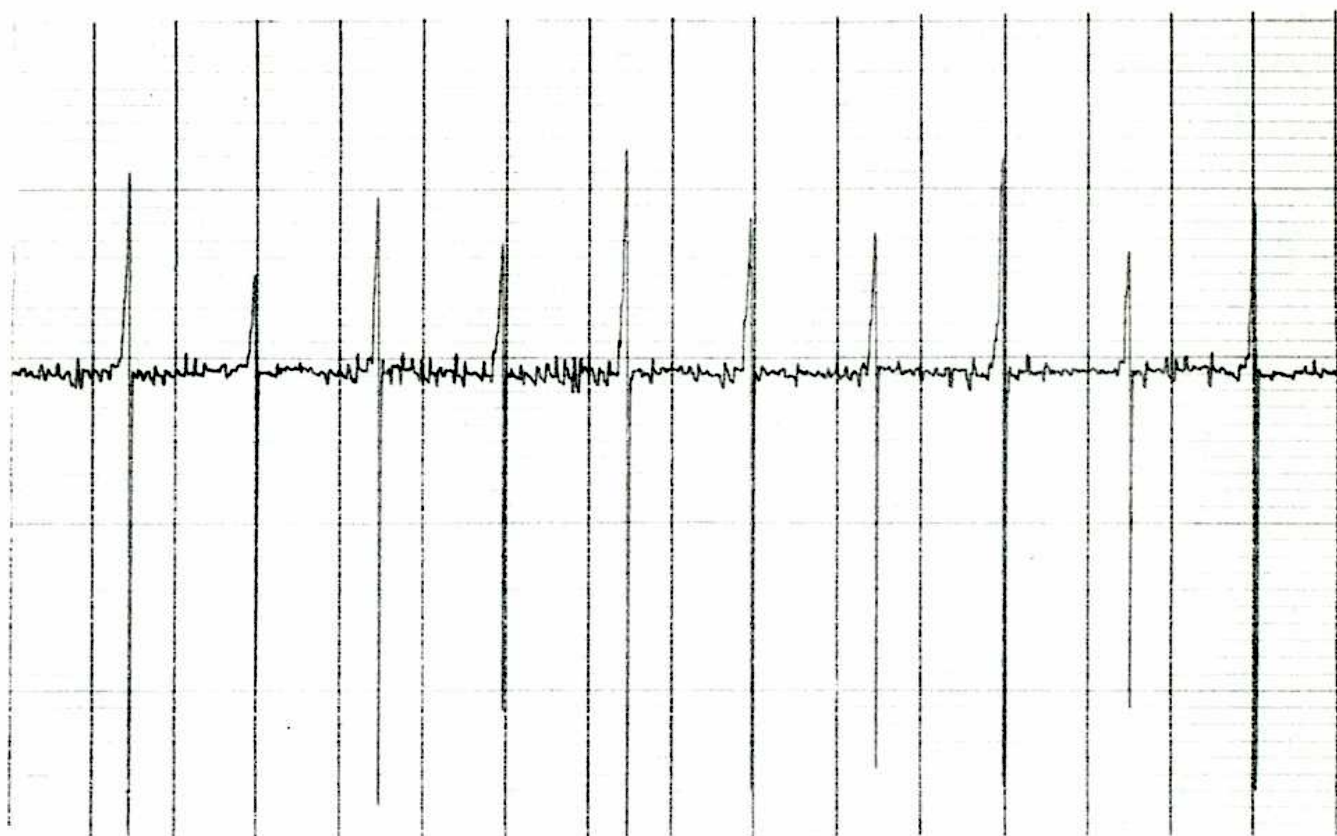


Figura 2.4.a. Trazas espectrométricas para enriquecimiento nulo

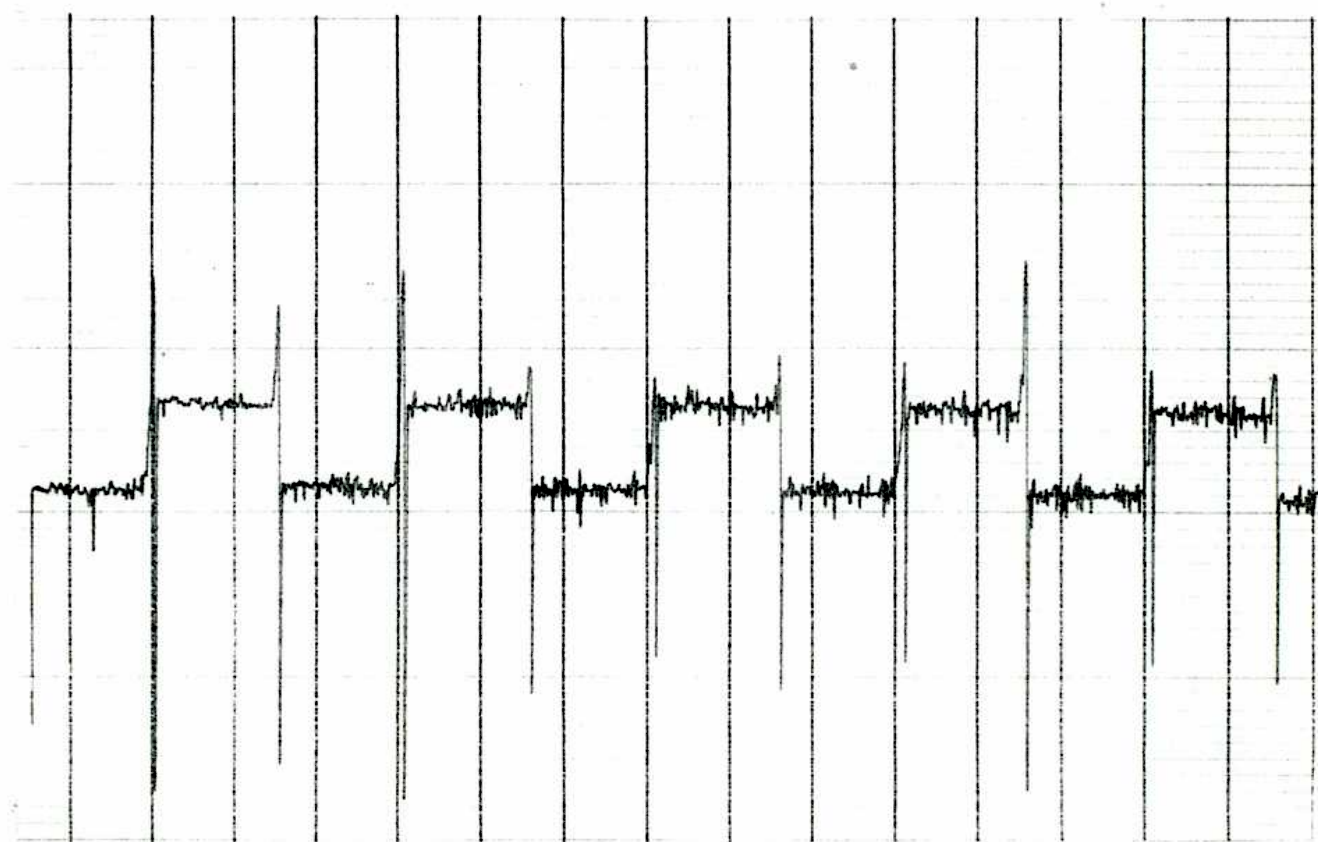


Figura 2.4.b. Trazas espectrométricas para enriquecimiento no nulo

Como se ha mencionado los valores C_M° y C_R° son directamente proporcionales a las relaciones isotópicas R de los gases que entran a la fuente de iones (sin considerar pequeñas correcciones que se verán más adelante, apart. 2.3.2.). Esto es así debido a que las diferencias introducidas por velocidad desigual de bombeo de los isótopos se compensa en la notación de δ :

$$R = \left[\frac{M_A}{M_B} \right]^{1/2} \cdot \frac{i_B}{i_A} ; \quad \begin{array}{l} M_A: \text{ masa que impacta en el colector A} \\ M_B: \text{ masa que impacta en el colector B} \end{array}$$

con lo que se tiene:

$$C_M^{\circ} = \left[\frac{M_A}{M_B} \right]^{1/2} \cdot \frac{\rho_C}{\rho_A} R_M = K R_M \quad (2.9.)$$

análogamente

$$C_R^{\circ} = K R_R$$

El valor de K varía de espectrómetro en espectrómetro y aún con las condiciones de enfoque de un mismo equipo. Pero al expresar los resultados como δ , la constante K se cancela, es decir:

$$\delta = \frac{R_M - R_R}{R_R} = \frac{C_M^{\circ} - C_R^{\circ}}{C_R^{\circ}} \quad (2.10.)$$

2.2.2. Correcciones instrumentales

Los valores δ obtenidos por la ecuación (2.10.) deben ser corregidos por tres efectos principales.

- a- Pérdidas o mezcla en la válvula conmutadora
- b- Contribución del fondo de tubo
- c- Contribución de la "cola" de la masa mayor.

a- Si la válvula conmutadora perdiera internamente, cuando se encuentra cerrado el paso a la fuente de iones (figura 2.2.) la totalidad del gas no fluirá enteramente a la bomba de drenaje sino que una pequeña cantidad alcanzará la fuente. De esta manera hay contribución de la referencia a la muestra y de la muestra a la referencia. Como resultado de esto el valor computado de δ será menor en valor absoluto que el correcto (δ_c). Por ello se debe aplicar una corrección que para $\delta(\%)$ vale

$$\delta_c = \frac{\delta}{1 - (x + y) - \frac{x \delta}{1000}} \quad (2.11.)$$

donde x : fracción de la muestra que contribuye a la referencia

y : fracción de la referencia que contribuye a la muestra

Para buenas válvulas x + y debe ser menor del 1% por lo que (2.11.) se puede escribir:

$$\delta_c = \frac{\delta}{1 - (x + y)} \quad (2.12.)$$

En el caso del Micromass 602, el valor x + y es del orden del 0,2 - 0,3 %.

b, c- La contribución por fondo de tubo se produce por el efecto de gases residuales que tienen masas iguales a las especies isotópicas que se determinan y por una puesta a cero incorrecta de los amplificadores.

La contribución por cola resulta de la resolución incompleta de las diferentes especies isotópicas, de tal manera que la más abundante (100-200 veces para el CO₂) (figura 2.5.) al no caer verticalmente aporta su cola al pico menos abundante. Si f y F son respectivamente las contribuciones del fondo a las especies isotópicas menos y más abundantes m y M y co es la contribución de cola de M a m, los valores de compensación medidos realmente son:

$$C'_M = \frac{m_M + co_M + f}{M_n + F} \quad y$$

$$C'_R = \frac{m_R + f + co_R}{M_R + F}$$

por lo tanto

$$\delta = \frac{\frac{m_M + f + co_M}{M_M + F} - \frac{m_R + f + co_R}{M_R + F}}{\frac{m_R + f + co_R}{M_R + F}}$$

mientras que el valor correcto es:

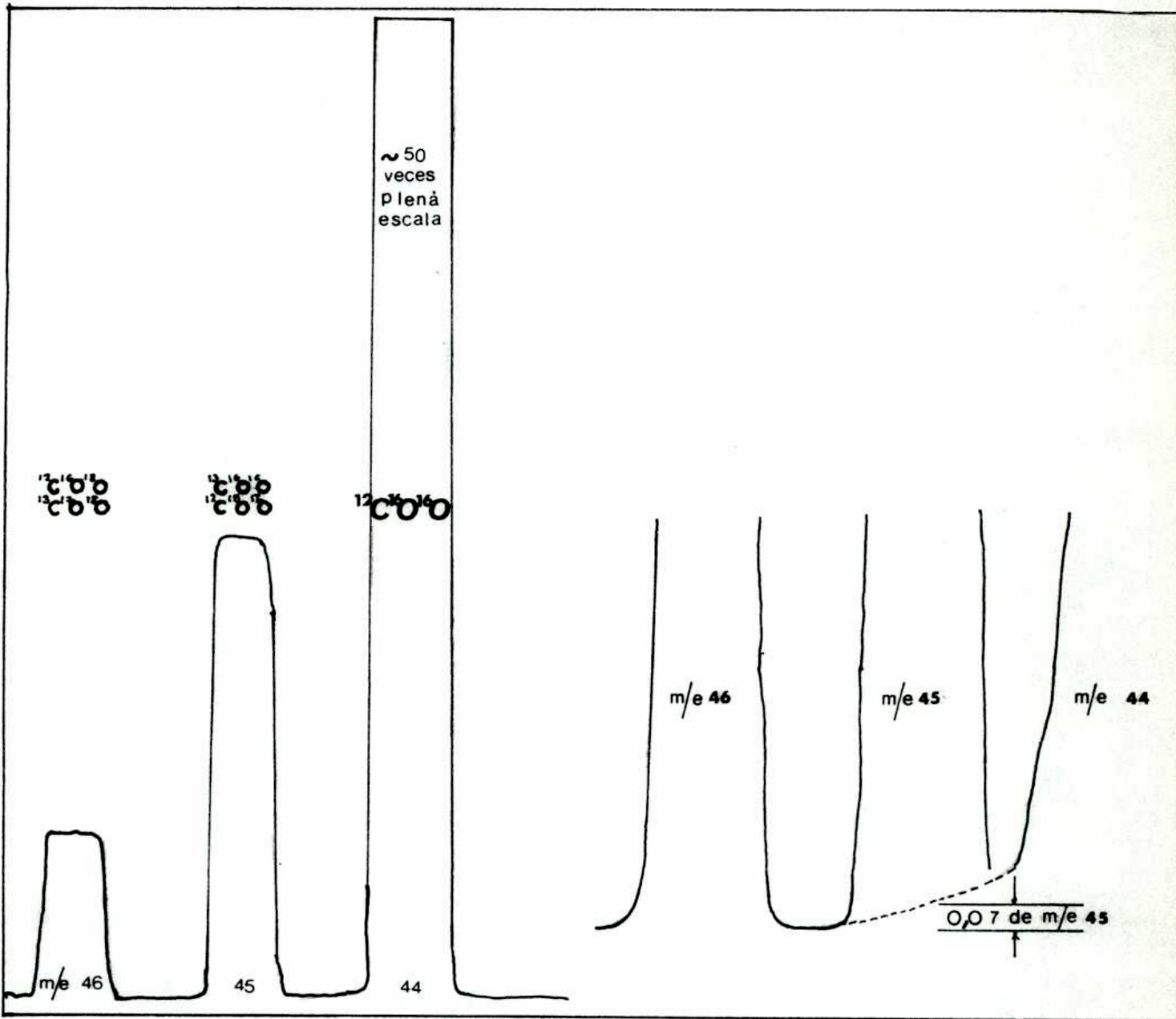


Figura 2.5. Forma de pico y contribución por cola en el CO_2 .

$$\delta_c = \frac{\frac{m_M}{M_M} - \frac{m_R}{M_R}}{\frac{m_R}{M_R}}$$

Como las presiones de gas en el reservorio de la muestra y la referencia se ajustan para producir la misma corriente en el colector mayor,

$$(M_M + F) = (M_R + F) \quad \text{y} \quad CO_M = CO_R$$

Por lo tanto podemos escribir

$$\delta_c = \frac{\delta}{1 + \frac{f + c}{m_R}} \quad (2.13.)$$

En buenos equipos, bajo buenas condiciones de trabajo, las contribuciones por fondo y por cola son menores que el 1%. En el Micromass 602 son despreciables.

En la medición de isótopos del hidrógeno no hay contribución de cola, pues la resolución es total debido a la gran diferencia relativa de masas, ni por fondo, ya que éste se halla alejado, en valores de masa muy superiores.

2.2.3. Correcciones específicas a la medición espectrométrica de CO₂

Cuando se analiza CO₂ por espectrometría de masas, las distintas especies isotópicas con la misma masa molecular se interfieren mutuamente por lo que se deben aplicar correcciones adicionales al δ ya corregido por fondo, cola y mezcla en la válvula conmutadora.

Como ejemplo para el patrón PDB (ver apart. 3.2.1.), la distribución de especies isotópicas es la presentada en el cuadro.2.1.

Cuadro 2.1. Abundancia relativa de las especies isotópicas del carbono en el patrón PDB (Craig, 1957).

ESPECIE ISOTOPICA	MASA MOLECULAR	ABUNDANCIA RELATIVA (%)	
		respecto del total	respecto a su misma masa
$^{12}\text{C} \ ^{16}\text{O} \ ^{16}\text{O}$	44	<u>98,40</u>	100,00
$^{13}\text{C} \ ^{16}\text{O} \ ^{16}\text{O}$	45	1,106	6,33
$^{12}\text{C} \ ^{16}\text{O} \ ^{17}\text{O}$	45	<u>$7,48 \cdot 10^{-2}$</u>	
		<u>1,181</u>	
$^{12}\text{C} \ ^{16}\text{O} \ ^{18}\text{O}$	46	$4,092 \cdot 10^{-1}$	99,79
$^{13}\text{C} \ ^{16}\text{O} \ ^{17}\text{O}$	46	$8,4 \cdot 10^{-4}$	0,205
$^{12}\text{C} \ ^{17}\text{O} \ ^{17}\text{O}$	46	<u>$1,4 \cdot 10^{-5}$</u>	0,003
		<u>0,410</u>	
$^{13}\text{C} \ ^{16}\text{O} \ ^{18}\text{O}$	47	$4,6 \cdot 10^{-3}$	96,635
$^{12}\text{C} \ ^{17}\text{O} \ ^{18}\text{O}$	47	$1,6 \cdot 10^{-4}$	3,361
$^{13}\text{C} \ ^{17}\text{O} \ ^{17}\text{O}$	47	<u>$1,6 \cdot 10^{-7}$</u>	< 0,004
		<u>$4,76 \cdot 10^{-3}$</u>	
$^{12}\text{C} \ ^{18}\text{O} \ ^{18}\text{O}$	48	$4,3 \cdot 10^{-4}$	99,606
$^{13}\text{C} \ ^{17}\text{O} \ ^{18}\text{O}$	48	<u>$1,7 \cdot 10^{-6}$</u>	0,394
		<u>$4,32 \cdot 10^{-4}$</u>	
$^{13}\text{C} \ ^{18}\text{O} \ ^{18}\text{O}$	49	<u>$4,8 \cdot 10^{-6}$</u>	100,00
		<u>$4,8 \cdot 10^{-6}$</u>	
Masas menores	47 + 48 + 49	<u><u>$5,2 \cdot 10^{-3}$</u></u>	

Durante la medición de carbono-13, el espectrómetro evalúa realmente R^{45} , que despreciando términos muy pequeños se puede plantear como:

$$R^{45} = \frac{(^{13}\text{C} \ ^{16}\text{O} \ ^{16}\text{O}) + (^{12}\text{C} \ ^{17}\text{O} \ ^{16}\text{O})}{(^{12}\text{C} \ ^{16}\text{O} \ ^{16}\text{O})} = \frac{(^{13}\text{C} \ ^{16}\text{O} \ ^{16}\text{O})}{(^{13}\text{C} \ ^{16}\text{O}_2)} + \frac{(^{12}\text{C} \ ^{17}\text{O} \ ^{16}\text{O})}{(^{13}\text{C} \ ^{16}\text{O}_2)} = R^{13} + R^{17}$$

Donde R^{13} es la relación verdadera (corregida) $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ que se pretende evaluar. Operando y teniendo en cuenta la aproximación:

$$\frac{R^{17}}{R_p^{17}} = \left[\frac{R^{18}}{R_p^{18}} \right]^{1/2} = (1 + \delta^{18}_0)^{1/2} \approx 1 + \frac{\delta^{18}_0}{2} \text{ pues } \delta^{18}_0 \ll 1$$

R : Relación en la muestra

R_p : Relación en el patrón

se llega a que:

$$\delta^{13}_C = \left[1 + \frac{R_p^{17}}{R_p^{13}} \right] \delta_m^{45} - \left[\frac{R_p^{17}}{R_p^{13}} \right] \delta^{18}_0$$

Planteando la relación de masas 46/44 (R^{46}), se puede derivar una expresión análoga para el δ^{18}_0 :

$$\delta^{18}_0 = \left[1 + \frac{R^{13} R^{17}}{2 R^{18} + R^{13} R^{17}} \right] \delta_m^{46} - \left[\frac{2 R^{13} R^{17}}{2 R^{18} + R^{13} R^{17}} \right] \delta^{13}_C$$

Para el patrón Mármol de Carrara CO_2 -INGEIS-1 (apart.4.2.1.).

$$\delta^{13}_C = 1,0676 \delta_m^{45} - 0,0338 \delta^{18}_0$$

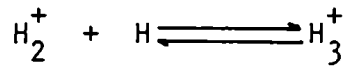
$$\delta^{18}_0 = 1,0014 \delta_m^{46} - 0,0021 \delta^{13}_C$$

Las correcciones instrumentales y por masas parásitas, se efectúan por cálculo automatizado, durante el cálculo de δ mediante un ordenador.

2.2.4. Correcciones introducidas en la medición de la relación deuterio a hidrógeno.

Debido a la gran diferencia relativa de masas entre la molécula $^1\text{H}^2\text{H}$, se hace necesario otro arreglo para el analizador. Los colectores son ahora discretos y no son necesarias las correcciones mencionadas para CO_2 , pero existe otro problema, la formación del ion molecular H_3^+ que el espectrómetro no discierne de la $^1\text{H}^2\text{H}^+$.

En efecto el H_3^+ se forma con la fuente de iones de acuerdo a la reacción:



La ionización del hidrógeno es una reacción de primer orden es decir:

$$(H_2^+) = A p_{H_2} \quad \text{y} \quad ({}^2H^1H^+) = A' p^1H^2H$$

donde A y A' son las constantes de ionización que pueden ser ligeramente diferentes si existiera discriminación.

Por su parte la formación de H_3^+ es una reacción de segundo orden:

$$(H_3^+) = b p_{H_2}^2$$

El valor de compensación será

$$c = K \frac{({}^2H^1H^+) + (H_3^+)}{(H_2^+)} = K \frac{A'}{A} R + \frac{B}{A p_{H_2}^+}$$

donde $R = \frac{p^2H^1H^+}{p_{H_2}^+}$ es la relación isotópica desada.

De la definición de 2H surge:

$$\delta^2H = \frac{R_M - R_R}{R_R} = \frac{C_M^o - C_R^o}{C_R^o}$$

donde $C_M^o - C_R^o = C_M - C_R$ si la muestra y la referencia se miden a la misma corriente de H_2^+ . El valor de C_R^o se determina por extrapolación a corriente de $H_2^+ = 0$ y luego se subtrae el exceso de compensación debida al H_3^+ . Un ejemplo de aplicación se puede ver en la figura 2.6.

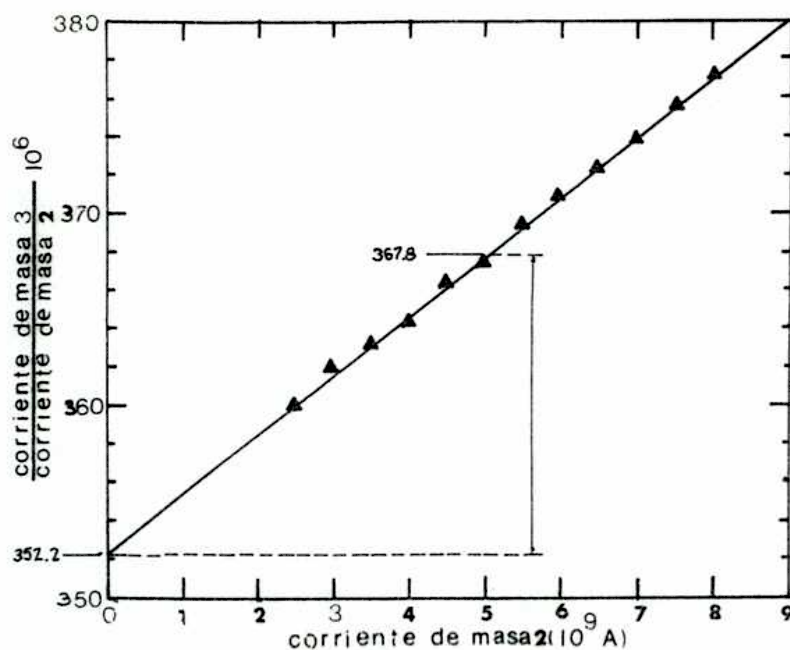


Figura 2.6. Corrección por H_3^+ por extrapolación a corriente $\text{H}_2^+ = 0$.

3. ISOTOPOS ESTABLES EN LA NATURALEZA Y SU MEDICION

Se presentan para los elementos H, C, O y S, las abundancias promedio en la naturaleza, los procesos más relevantes que producen fraccionamiento entre las distintas especies que los contienen y las técnicas más importantes de determinación de la relación isotópica correspondiente de uso común en laboratorios de todo el mundo. Por otra parte se da el valor que toman los factores de fraccionamiento en algunas reacciones químicas seleccionadas con el fin de tener una idea cuantitativa del fenómeno.

Para las investigaciones de esta tesis, se han adoptado por razones prácticas los procedimientos en uso en el INGEIS que se describen más adelante.

3.1. Hidrógeno

3.1.1. Abundancia y patrones

Hasta 1931 se suponía que el hidrógeno estaba constituido por un solo isótopo; Urey et al. (1932) establecieron la existencia de un segundo isótopo estable pesado, que fue llamado deuterio. Way et al. (1950) dieron la siguiente abundancia promedio para los dos nucleidos estables (1):

$${}^1\text{H} : 99,9844 \% \quad (1) \quad 99,985 \quad (2)$$

$${}^2\text{H} : 0,0156 \% \quad (1) \quad 0,015 \quad (2)$$

(2) Tabla de nucleidos del Centro de Investigaciones Nucleares de Karlsruhe (1981). Además de estos dos, existe un tercer isótopo ${}^3\text{H}$, tritio, radiactivo, con un período de semidesintegración de 12,323 años.

Su abundancia relativa se expresa como $\delta^2\text{H}$ (o δD) definido como:

$$\delta^2\text{H} = \left[\frac{({}^2\text{H}/{}^1\text{H})_m - ({}^2\text{H}/{}^1\text{H}_2)_p}{({}^2\text{H}/{}^1\text{H})_p} \right] 10^3 \text{‰}$$

Debido a la gran diferencia de masas entre el ${}^1\text{H}$ y el ${}^2\text{H}$, en la naturaleza se producen fraccionamientos muy acentuados en la mayoría de los procesos fisicoquímicos.

El mayor intervalo de variación isotópica del planeta se encuentra en las aguas: $\delta^2\text{H}$ entre -450 y +50 ‰ vs. V-SMOW y un fraccionamiento aún mayor en los materiales extraterrestres.

El patrón internacional es el SMOW (Standard Mean Ocean Water) o patrón de agua promedio del océano, definido por Craig (1961) en función de un agua existente: la NBS-1.

Luego, en vista del agotamiento de ésta, se preparó en cantidades mayores, para la intercalibración de laboratorios, un agua que se ajustó lo más posible al SMOW hipotético y se la denominó Viena-SMOW. Este patrón es el que se usa ahora para referir los datos de $\delta^{18}\text{O}$ y $\delta^2\text{H}$ en todo el mundo (Gonfiantini, 1978).

3.1.2. Fraccionamiento isotópico del hidrógeno

Entre los fenómenos que producen fraccionamiento sobre el hidrógeno se encuentran los causados por:

a- Diferencias en la presión de vapor

La presión de vapor del ${}^1\text{H}^2\text{H}_2\text{O}$ es sensiblemente inferior a la del ${}^1\text{H}_2\text{O}$. El cociente de las presiones de vapor en el equilibrio, a una temperatura dada se define como volatilidad relativa (α) y es igual al cociente de las relaciones isotópicas en el líquido y el vapor o sea el factor de fraccionamiento líquido-vapor.

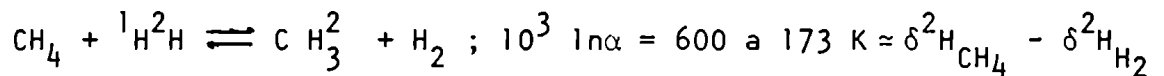
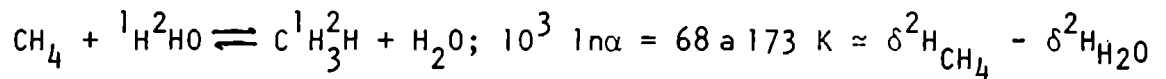
$$\frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{{}^1\text{H}^2\text{H}_2\text{O}}} = \frac{({}^2\text{H}/{}^1\text{H})_{\text{líquido}}}{({}^2\text{H}/{}^1\text{H})_{\text{vapor}}} = \alpha = \frac{1000 + \delta_{\text{líquido}}}{1000 + \delta_{\text{vapor}}}$$

A 20°C, α vale 1,079, esto quiere decir que el líquido producido al

condensar vapor a esa temperatura estará enriquecido 79,0%. respecto al remanente, $\epsilon^{2H} = 79,0\%$.

b- Reacciones de intercambio isotópico en equilibrio

De acuerdo a los trabajos de Bottinga (1969) existen fraccionamientos significativos en los sistemas gaseosos siguientes:



Estas reacciones son de importancia en Geotermia pues definen uno de los termómetros isotópicos más exactos.

c- Efectos cinéticos

Se producen principalmente en fenómenos bioquímicos como la fotosíntesis y durante la producción bacteriana de hidrógeno y metano moleculares. Los productos gaseosos producidos en las reacciones son por regla general más livianos isotópicamente.

Es muy importante el efecto producido por la mayor velocidad de difusión de la molécula $H^2H O$ en comparación con la de la molécula $H_2^{18}O$, como se verá en la reseña breve de Hidrología Isotópica (apart. 5.2.).

3.1.3. Medición de la relación ${}^2H/{}^1H$

La determinación de la relación ${}^2H/{}^1H$, se efectúa usualmente sobre hidrógeno gaseoso por espectrometría de masas.

El agua se transforma en hidrógeno por pasaje sobre virutas de uranio a una temperatura vecina a los 1000 K, como lo describen Craig (1961) y Godfrey (1962). En muestras de minerales portadores de HO^- , como las arcillas, se procede a extraer el hidrógeno como H_2O y parte como hidrógeno molecular mediante calentamiento con un horno de inducción según la técnica de Savín y Epstein (1970).

Actualmente, se ha difundido en todo el mundo el método de Coleman et al. (1982) que efectúa el proceso de reducción mediante cinc metálico a 758 K. Una comparación de esta técnica con la que emplea uranio se dará en el cuadro 4.7.

En muestras de hidrocarburos se procede a la transformación de los mismos a CO_2 y H_2O con CuO seguida de separación criogénica de la mezcla (1.4.2.1.).

El H_2O , así obtenida, se trata de acuerdo a las técnicas definidas para determinar la relación $^2H/^1H$ en esa especie.

3.2. Carbono

3.2.1. Abundancia y patrones

El carbono posee dos isótopos estables:

^{12}C : 98,89 % (1) 98,90 (2)

^{13}C : 1,11 % (1) 1,10 (2)

(1) Nier (1950)

(2) Como figura en la tabla de nucleidos del Centro de Investigaciones Nucleares de Karlsruhe. (1981).

Los enriquecimientos isotópicos se dan en la bibliografía como $\delta^{13}C$ definido como:

$$\delta^{13}C = \left[\frac{(^{13}C/^{12}C)_m - (^{13}C/^{12}C)_p}{(^{13}C/^{12}C)_p} \right] 10^3\text{‰}$$

donde p es el patrón internacional PDB o patrón de Chicago. El PDB es $CaCO_3$ obtenido de la molienda de la concha de la Belemnitella americana de la Formación P.D. del Cretácico de Carolina del Sur. El autor ha preparado los patrones internos CO_2 -INGEIS 1, 2 y 3 que se tratan en el capítulo 4.

3.2.2. Fraccionamiento isotópico del carbono

El carbono está distribuido en la corteza terrestre como carbonatos y CO_2 (estado oxidado) y como materia orgánica, seres vivos, hidrocarburos, petróleo (estado reducido). Es por esto que de la interacción de los dos estados surgen fraccionamientos isotópicos importantes a lo largo de su evolución geológica y biológica.

Los principales mecanismos que afectan la composición isotópica del carbono son distintos según su reservorio, biosfera o litosfera (hidrosfera).

1- Fotosíntesis. Los procesos fotosintéticos empobrecen a la materia orgánica sintetizada en ^{13}C (Parck and Epstein, 1960; Abelson and Hoering, 1961). El fraccionamiento introducido depende del ciclo fotosintético involucrado C-3 o C-4, según se discutirá en la sección 6.2.

2- El equilibrio CO_2 - bicarbonato disuelto. En efecto en la reacción:

$^{13}\text{CO}_2 + \text{H}^{12}\text{CO}_3^- \rightleftharpoons ^{12}\text{CO}_2 + \text{H}^{13}\text{CO}_3^-$; a 393 K, el HCO_3^- se vuelve +8,5% más rico que el CO_2 en ^{13}C .

3- En el equilibrio grafito-metano a 473 K el primero se enriquece en +18% en el mismo isótopo (Bottinga, 1969).

4- En la descomposición de la caliza (descarbonatación):

$\text{Ca CO}_3 \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{CaO}$; a 600 K el CO_2 es 2% más rico en ^{13}C que el carbonato. (O'Neil and Epstein, 1966).

5- Durante la descomposición térmica (cracking) de hidrocarburos. Se observó la producción de CH_4 muy empobrecido en ^{13}C (Franck and Sackett, 1969).

6- Migración de metano e hidrocarburos livianos. Resulta en el empobrecimiento en ^{13}C de los elementos de volumen alejados del lugar de origen.

7- Efectos ambientales. En el plancton marino el fraccionamiento del carbono está gobernado por el pH, la temperatura del agua, la concentración de H_2CO_3 y la velocidad de crecimiento de los organismos. En general, según Degens et al. (1968) a y b, el fraccionamiento máximo se produce a pH bajo y temperatura baja, alta concentración de CO_2 y velocidad de crecimiento moderada.

3.2.3. Medición de la relación $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$

3.2.3.1. Carbonatos

Se utiliza fundamentalmente la técnica de McCrea (1950). Consiste en el ataque ácido de unos 0,30 mmol de muestra pura o la cantidad de material que los contengan.

Las calizas impregnadas con hidrocarburos se pretratan con CCl_4 y las que contienen materia orgánica se someten a calentamiento a 800 K bajo vacío; en caso contrario durante un ataque ácido se formarían iones con masas competitivas (iguales) a las que se están determinando.

El CO_2 obtenido se purifica criogénicamente (1.4.2.1.).

3.2.3.2. Materia orgánica

Craig (1953), oxida las muestras en corriente de oxígeno a una temperatura de 900-1000°C. Además de CO_2 , se forma CO que debe ser oxidado sobre un catalizador o bien descargando corriente eléctrica de alta tensión por medio de un probador de fugas en vacío tipo "Tesla".

Hoefs y Schidlowski (1967) desarrollaron otra técnica basada en la oxidación en una ampolla de cuarzo de 2 ml con V_2O_5 a 1300 K. El CO_2 formado se introduce al espectrómetro de masas sin purificación previa. El autor ha

introducido en este método modificaciones importantes que se tratarán en el apartado 4.3.

3.3. Oxígeno

3.3.1. Abundancia y patrones

El oxígeno es el elemento más abundante en la corteza terrestre; posee tres isótopos estables de interés con la siguiente abundancia promedio:

$^{16}_0$:	99,763	(1)	99,762	(2)
$^{17}_0$:	0,0375	(1)	0,038	(2)
$^{18}_0$:	0,1995	(1)	0,200	(2)

(1) Garlick (1969)

(2) Tabla de nucleidos del Centro de Investigaciones Nucleares de Karlsruhe (1981).

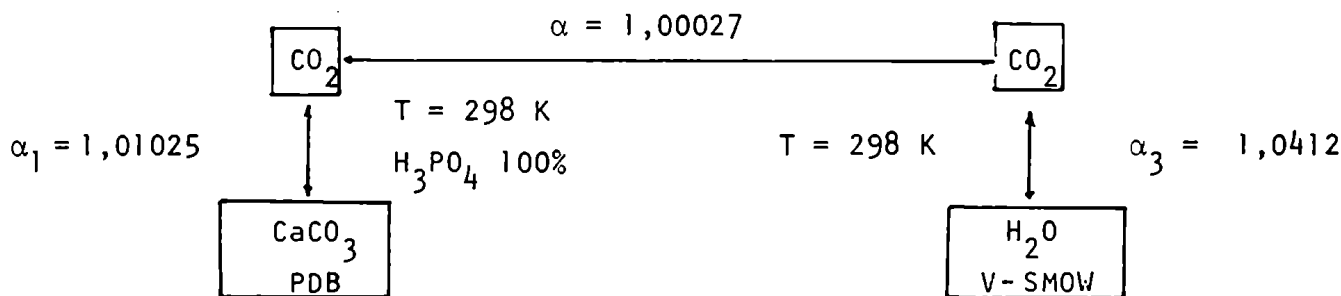
Debido a la mayor abundancia y la mayor diferencia de masas se determina en general la relación $^{18}_0/^{16}_0$ y la medida del fraccionamiento se da como δ^{18}_0 definido en la manera usual:

$$\delta^{18}_0 = \left[\frac{(^{18}_0/^{16}_0)_M - (^{18}_0/^{16}_0)_P}{(^{18}_0/^{16}_0)_P} \right] 10^3 \%$$

El patrón aceptado internacionalmente es el V-SMOW, aunque en los carbonatos y estudios de paleotemperaturas se suele usar también el PDB. La relación entre δ^{18}_0 vs. V-SMOW y δ^{18}_0 vs. PDB está dada por la ecuación siguiente:

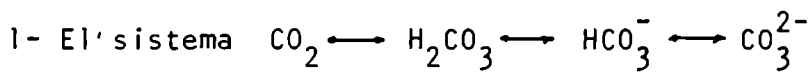
$$\delta^{18}_0_{V-SMOW} = 1,03086 \delta^{18}_0_{PDB} + 30,86 \%$$

En esta transformación intervienen 3 factores de fraccionamiento que son objeto de constante revisión: (ver apart. 4.4.).



3.3.2. Fraccionamiento isotópico de oxígeno en la naturaleza

Existen muchas sustancias presentes en la naturaleza en todos los estados de agregación que son portadores de oxígeno, en particular:



2- Silicatos

3- Sulfatos

4- Aguas

1- La variación en la composición isotópica del oxígeno en los carbonatos está dada por las condiciones que prevalecieron en su ambiente de formación, su origen magmático, marino, continental, hidrotermal y los procesos posteriores como la diagénesis y el metamorfismo.

2- En los silicatos, se relaciona con el origen eruptivo, metamórfico o sedimentario, a las asociaciones mineralógicas, la cristalización fraccionada del magma y la recristalización.

3- En los sulfatos por su origen e interacción con el agua y la temperatura.

4- En el agua por los sucesivos ciclos de evaporación-condensación en la atmósfera y en la superficie terrestre y por la interacción con la roca carbonática y silícea.

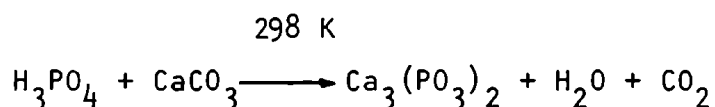
En todos los casos la variable más importante es la temperatura a la que se producen los procesos mencionados. La fuerte dependencia del $\delta^{18}\text{O}$ con la temperatura hace de los minerales del oxígeno los mejores termómetros geológicos.

3.3.3. Medición de la relación isotópica $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$

Existen en la naturaleza materiales numerosos que son portadores de oxígeno, en particular interesan los carbonatos, silicatos, óxidos, fosfatos, sulfuros y agua.

3.3.3.1. Carbonatos

Se emplea mayormente la técnica de McCrea (1950), que consiste en el ataque ácido de la muestra con ácido ortofosfórico 100%, de acuerdo a la reacción:



Se debe notar que sólo 2/3 de oxígeno del carbonato se transfieren al CO_2 de

tal forma que existe un fraccionamiento del orden de +10%. ($\alpha \approx 1,0010$). En la práctica es necesario mantener constante la temperatura en $\pm 0,1$ K para asegurar el mismo factor para todas las muestras. Si la forma alotrópica y el catión son los mismos este factor se cancela en el proceso. En caso contrario se debe tener en cuenta el cálculo. Los valores de α para varios carbonatos se presentan en el Cuadro 3.1.

Mineral	α 25°C	$1000 \ln \alpha \equiv \delta_{\text{CO}_2} - \delta_{\text{carbonato}}$
Rodocrosita	1,01012	10,07
Calcita	1,01025	10,20
Aragonita	1,01034	10,29
Dolomita	1,01109	11,03

Cuadro 3.1. Factor de fraccionamiento entre varios carbonatos y el CO_2 extraído por ataque con H_3PO_4 100% según Sharma y Clayton (1965).

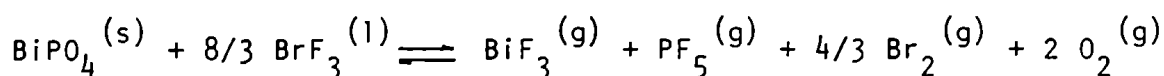
3.3.3.2. Silicatos

El silicato u óxido se ataca primeramente con un agente fluorante como F_2 , BrF_5 o el ClF_3 como lo describen Clayton y Mayeda (1969). El oxígeno liberado se transforma en CO_2 haciéndolo pasar por una barra de grafito al rojo bajo vacío.

Los productos gaseosos indeseados, se eliminan condensándolos en trampas frías. El exceso de fluor se elimina por calentamiento con KBr que produce Br_2 condensable.

3.3.3.3. Fosfatos

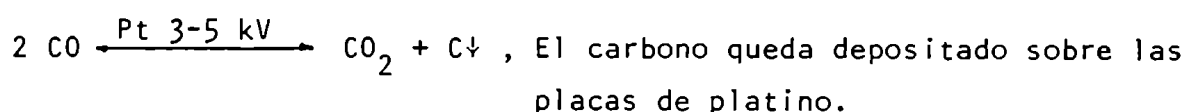
Se usa una técnica similar a la tratada para silicatos y modificada de acuerdo a Tudge (1960) que previa purificación precipita al PO_4^{3-} como BiPO_4 . El BiPO_4 reacciona con BrF_3 según:



3.3.3.4. Sulfatos

Una buena técnica para la determinación de la relación $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ en sulfatos es la descrita por Sakai (1977). En ella se transforma al sulfato en una mezcla de CO_2 y CO con carbono (grafito), bajo vacío, a una temperatura de 1300 K. La conversión cuantitativa a CO_2 se logra pasando la mezcla de la primera etapa ($\text{CO} + \text{CO}_2$) entre dos placas de platino que descargan un campo eléc-

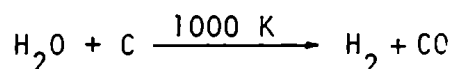
trico alterno de 3-5 kV según:



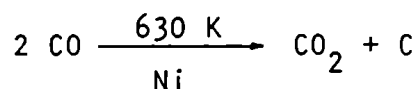
3.3.3.5. Aguas

El método más usado es el de Epstein and Mayeda (1953) en el que se mide la relación $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ en alicuotas de CO_2 equilibrado con el agua a determinar a 298 K. El factor de fraccionamiento entre el CO_2 y el H_2O a 298 K vale 1,0412 pero se cancela en la notación δ si las muestras y patrones se preparan en forma conjunta. Para una determinación se necesitan alrededor de 5 g de aguas.

Si se disponen muestras del orden de los 5-10 mg, Mazoube (1966) describe un método basado en la siguiente reacción:



Luego de eliminar el hidrógeno por pasaje a través de una membrana de paladio el CO se dismuta sobre níquel a 630 K según:



Sobre el CO_2 obtenido se determina la relación $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ por espectrometría de masas en forma usual.

3.4. Azufre

3.4.1. Abundancia

El azufre se presenta con 4 isótopos estables con la siguiente abundancia promedio:

^{32}S	: 95,02%
^{33}S	: 0,75%
^{34}S	: 4,21%
^{36}S	: 0,02%

Según McNamara and Thode (1950), en total coincidencia con los valores presentados en la tabla de nucleidos del Instituto de Investigaciones Nucleares de Karlsruhe (1981).

Dada la mayor abundancia de ^{32}S y ^{34}S se define $\delta^{34}\text{S}$ como sigue:

$$\delta^{34}\text{S} = \left[\frac{(^{34}\text{S}/^{32}\text{S})_M - (^{34}\text{S}/^{32}\text{S})_P}{(^{34}\text{S}/^{32}\text{S})_P} \right] 10^3 \text{ ‰}$$

El patrón internacional es el CDT que corresponde al azufre de la fase troilítica de un meteorito caído en el Cañón del Diablo en Arizona, Estados Unidos (Canyon Diablo Troylite).

Para este trabajo se han preparado dos patrones, SO_2 -INGEIS-10 que es BaSO_4 precipitado del agua de mar; y SO_2 -INGEIS-11 que corresponde a una muestra de galena (PbS) de la mina Vicentito, Río Negro. Se describen en los apartados 4.6.2.8. y 4.6.2.9.

3.4.2. Fraccionamiento isotópico del azufre en la naturaleza

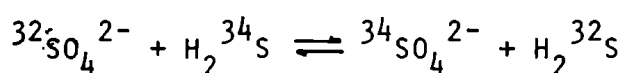
El azufre se encuentra presente en sus diferentes estados de oxidación -2, 4 y 6 en la mayoría de los ambientes naturales:

- a- Como componente minoritario de rocas ígneas y metamórficas principalmente como sulfuro.
- b- En la biosfera, relacionado con la materia orgánica.
- c- En el petróleo crudo y los carbones fósiles.
- d- En el océano, como sulfato y en los sedimentos marinos como sulfuro y sulfato.
- e- En los yacimientos minerales donde es el no metal dominante.
- f- En forma de sulfatos superficiales y evaporitas.

Entre los procesos más importantes que producen fraccionamiento sobre el azufre se consideran:

1- Efecto cinético durante la reducción del sulfato a sulfuro en ambientes anaeróbicos, principalmente por la especie Desulphovibrio desulphuricans, que usa el sulfato como fuente de oxígeno.

2- El intercambio isotópico entre el S^{2-} y el SO_4^{2-} :



El valor del factor de fraccionamiento para esta reacción, 1,075 a 373 K, indica que los sulfuros se empobrecerán apreciablemente en presencia de sulfatos.

3- Equilibrio entre minerales coexistentes

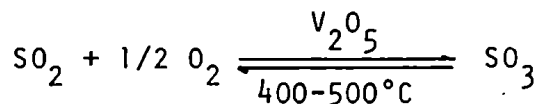
Cuando dos minerales que contienen azufre v.gr. galena, pirita, equilibran su ^{34}S con un reservorio común, el valor Δ_2^1 definido como $\delta_1 - \delta_2$, es decir la diferencia entre las desviaciones isotópicas de los minerales 1 y 2 respectivamente, es proporcional a la inversa de la temperatura de formación. Esto constituye un geotermómetro isotópico puesto que se puede calcular la temperatura de cristalización de los minerales a través de la medición de sus $\delta^{34}\text{S}$ (ver Apéndice A).

3.4.3. Medición de la relación $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ en sulfuros

Se han planteado varias técnicas para preparar gases de medición con el fin de determinar la relación $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$. Las más importantes son las siguientes:

1- Oxidación del sulfuro en corriente de oxígeno según Thode et al. (1948). El sulfuro se coloca en una nave de platino que una vez instalada en un tubo de cuarzo se calienta con un horno eléctrico a 1500 K, mientras fluye oxígeno constantemente. Se obtiene SO_2 como producto terminal.

2- Oxidación en ampollas de vidrio con alto contenido de sílice "Vycor" conocido como, cuarzo por medio de V_2O_5 según Ricke (1967). La reacción se lleva a cabo a 1500 K y durante 5 minutos al cabo de los cuales la ampolla se enfría a temperatura ambiente rápidamente mediante un disipador de aluminio. Si así no se hiciera, a 400-500 °C, se produce la reacción:



con resultados catastróficos para el espectrómetro de masas dado que el SO_3 reacciona con trazas de agua para formar H_2SO_4 .

3- Oxidación del sulfuro con BrF_3 (Puchelt, et al., 1971). De esta manera se obtiene SF_6 . Ofrece la ventaja de que al no tener el F sino un solo isótopo, no son necesarias las correcciones por influencia de otras masas. Por otra parte este método es engorroso, lento y peligroso.

4. INVESTIGACIONES EMPRENDIDAS CON VISTA A LAS APLICACIONES PRACTICAS

4.1. Estudio del fraccionamiento isotópico introducido en la síntesis de benceno para análisis por carbono-14 a través de la variación del $\delta^{13}\text{C}$.

4.1.1. Generalidades

En Geología, Arqueología y otras ciencias, se procede a menudo a la

evaluación por el método de carbono-14 de la edad de materiales tales como maderas, carbón, valvas de moluscos, huesos (colágeno), etc.

En los laboratorios de carbono-14, estos materiales se transforman en CO_2 y luego en benceno mediante reacciones químicas adecuadas para determinar sobre éste último líquido la actividad beta del ^{14}C por centelleo líquido.

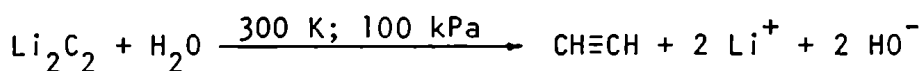
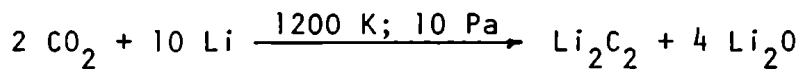
En el laboratorio de carbono-14 del INGEIS, se usa la técnica descrita por Tammers (1975) que consta de los siguientes pasos básicos:

1- a- Muestras carbonáticas: ataque ácido (HClO_4 .70%)

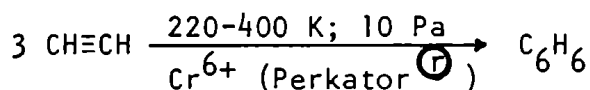
b- Carbón y materia orgánica: combustión en corriente de oxígeno en presencia de CuO .

En ambos casos se obtiene CO_2 .

2- Reducción del CO_2 a $\text{CH}\equiv\text{CH}$ según las reacciones:



3- Trimerización catalítica en presencia de óxido de cromo



El benceno así obtenido concentra en sus moléculas todo el carbono de la muestra (pues contiene un 90% de C) y también se concentra el ^{14}C existente.

Los rendimientos globales son del orden del 80%.

Se suponía que a pesar de no haber un rendimiento del 100%, no se producía fraccionamiento isotópico, por lo tanto el $\delta^{13}\text{C}$ de la muestra original o del CO_2 extraído en la primera etapa sería un estimador exacto de la composición isotópica del benceno.

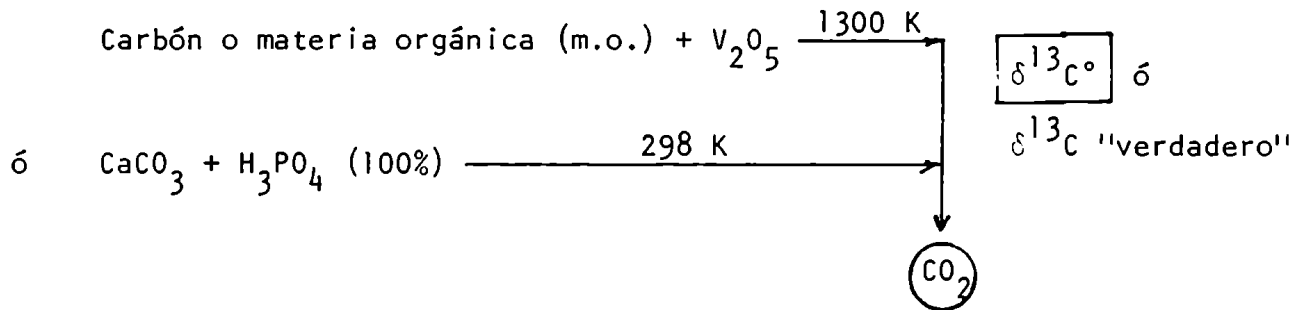
Con el fin de convalidar esta hipótesis se procedió a determinar la composición $\delta^{13}\text{C}$, para verificar la existencia o no de fraccionamiento en las reacciones químicas involucradas en la síntesis y de esta manera evaluar el producido sobre el ^{14}C . El enriquecimiento en ^{14}C ($\epsilon^{14}\text{C}$) se relaciona con el del ^{13}C ($\epsilon^{13}\text{C}$) de acuerdo a los datos experimentales de Fontes, comunicación personal (1984), según la ecuación:

$$\epsilon^{14}\text{C} = 2,3 \epsilon^{13}\text{C} \quad (4.1.)$$

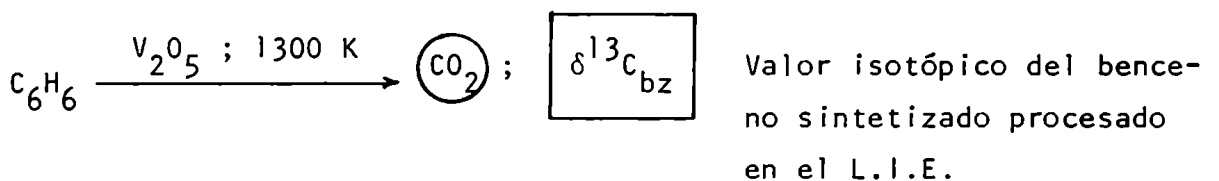
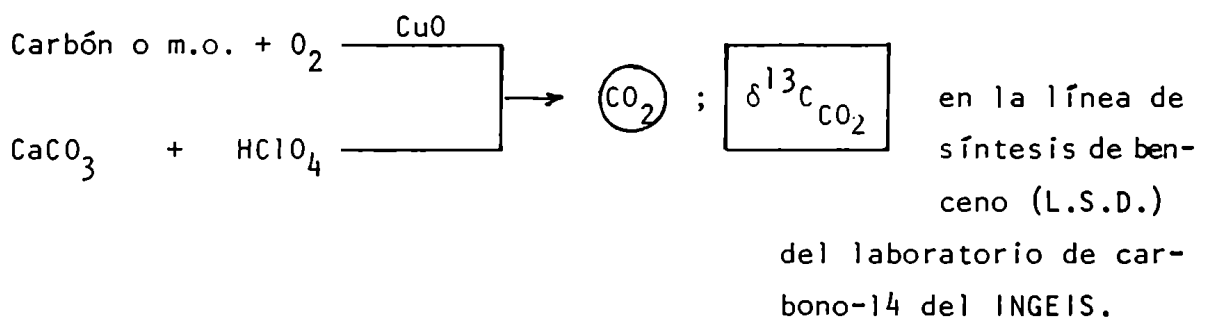
Por lo expuesto el $\delta^{13}\text{C}$ resulta el mejor trazador del fraccionamiento del ^{14}C .

4.1.2. El fraccionamiento isotópico en la reacción total y las parciales

Para estudiar la evolución del $\delta^{13}\text{C}$ durante la síntesis de benceno se procedió a medir ese isótopo en 23 muestras de carbón, carbonatos de valvas de moluscos, etc. de acuerdo con el siguiente esquema.



Estas reacciones se llevaron a cabo en el laboratorio de isótopos estables (L.I.E.) del INGEIS y se toman como el "valor verdadero" u original del $\delta^{13}\text{C}$.



Es decir, se toma como referencia el valor obtenido con conversión 100% en el L.I.E. y se lo compara con el CO_2 de la primera etapa de síntesis y con el del benceno (fraccionamiento global). Los resultados obtenidos se presentan en el Cuadro 4.1.

Muestra N°	Material	(1)*	(2)**	(2) - (1) %	(3)+	Rendi- miento %	(3) - (2) %
		$\delta^{13}\text{C}^\circ$ $\pm 0,1\%$	$\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ $\pm 0,1\%$		$\delta^{13}\text{C}_{\text{bz}}$ $\pm 0,3\%$		
AC-0352	Valva marina	1,3	1,6	0,3	-1,3	83	-2,9
AC-0379	" "	0,3	-0,6	-0,9	-2,0	82	-1,4
AC-0383	" "	1,4	1,3	-0,1	-0,2	82	-1,5
AC-0343	" "	0,6	1,0	0,4	-0,9	83	-1,9
AC-0371	Valva agua dulce	-0,3	-0,8	-0,5	-2,1	89	-1,3
AC-0344	Valva marina	1,5	1,5	0,0	-0,8	86	-2,3
AC-0384	" "	2,8	2,6	-0,2	1,5	87	-1,1
AC-0340	Valva agua dulce	0,3	0,2	-0,1	-2,0	89	-2,2
AC-0307	" " "	-6,2	-6,4	-0,2	-8,2	75	-1,8
AC-0339	Valva marina	1,7	1,8	0,1	-1,8	78	-3,6
AC-0390	" "	1,5	1,5	0,0	-1,1	76	-2,6
AC-0391	" "	2,8	3,1	0,3	0,6	84	-2,5
AC-0323	Sedimento	-4,5	-4,8	-0,3	-5,8	81	-1,0
AC-0375	Valva marina	0,0	-0,1	-0,1	-1,2	85	-1,1
AC-0326	" "	1,8	2,2	0,4	-0,2	86	-2,4
AC-0333	" "	0,9	1,6	0,7	-0,2	80	-1,8
AC-0334	" "	1,2	1,3	0,1	-1,7	80	-3,0
AC-0345	" "	-2,1	-2,1	0,0	-4,0	84	-1,9
AC-0077	Carbón vegetal	-23,0	-22,2	0,8	-23,2	83	-1,0
AC-0080	" "	-23,4	-22,1	1,3	-22,9	76	-0,8
AC-0217	" "	-23,0	-22,0	1,0	-22,7	81	-0,7
AC-0273	" "	-9,5	-9,0	0,5	-9,3	80	-0,3
Estándar secundario BaCO_3		-26,0	-26,2	0,2	-26,7	85	-0,5
$\bar{x} \pm s$		--	--	$0,16 \pm 0,49$	--	--	$-1,72 \pm 0,87$

* $\delta^{13}\text{C}^\circ$: Ataque con H_3PO_4 (100%) u oxidación con V_2O_5 en el L.I.E.

** $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$: Primer paso, ataque con HClO_4 (70%) u oxidación en corriente de oxígeno en la L.S.B.

+ $\delta^{13}\text{C}_{\text{bz}}$: Benceno + V_2O_5 en el L.I.E.

Cuadro 4.1. $\delta^{13}\text{C}$ en las distintas etapas de síntesis de benceno.

4.1.3. Discusión

El valor medio de la diferencia para el primer paso, columnas (1) - (2) es $(0,16 \pm 0,49)\%$. El test "t" de Student en el punto cero:

$$t = \frac{d - 0}{s} n^{1/2}$$

donde: $d = 0,16$, valor medio de la diferencia

$s = 0,49$, estimado de la desviación estándar

$n = 23$, número de muestras

da $t = 1,56$, dentro del intervalo crítico $t_{0,95;22} = 2,074$ (2 colas) por lo tanto no se puede afirmar que existan diferencias significativas entre el CO_2 producido en el L.I.E. y el de L.S.B.

Por otra parte planteando el mismo test "t" para las diferencias entre $\delta^{13}\text{C}$ del benceno y $\delta^{13}\text{C}$ del CO_2 , columnas (3) - (2) en el punto cero, ahora a una cola, resulta: $t = -9,48$ fuera del intervalo crítico $t_{0,95;22} = 1,72$ y aún fuera del intervalo $t_{0,999;22} = 3,82$; por lo que se rechaza con gran seguridad la hipótesis de diferencia nula, es decir que $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2} = \delta^{13}\text{C}_{\text{bz}}$ y se establece la existencia de fraccionamiento sistemático.

$$\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2} - \delta^{13}\text{C}_{\text{bz}} = (1,72 \pm 0,87) \% = \epsilon^{13}\text{C}_{\text{CO}_2-\text{bz}}$$

De acuerdo a la ecuación 4.1. resulta $\epsilon^{14}\text{C} = -4\%$.

4.1.4. Conclusiones

De los párrafos anteriores se concluye por lo tanto que

1- No existe fraccionamiento significativo en la etapa 1 a y b

2- Se produce un -4% ($\epsilon^{14}\text{C}$) con alto nivel de significación en la conversión de CO_2 a C_6H_6 .

3- Este -4% no es importante frente al error en la medición de la actividad y por lo tanto no es necesario determinar el valor $\delta^{13}\text{C}$ sobre el benceno, siendo el $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ un buen estimador.

4- Con cada serie de muestras de carbono-14 se prepara en la misma forma un patrón (ácido oxálico NBS), de tal forma que los fraccionamientos se cancelan en el cálculo de la edad.

4.2. Termometría basada en el fraccionamiento entre el agua y el CaCO_3 del ^{18}O

4.2.1. Generalidades

Urey en 1935, estableció la dependencia entre el factor de fraccio-

namiento calcita - H_2O con la temperatura. No obstante el error analítico en su determinación era en ese entonces muy grande como para que las temperaturas derivadas tuvieran utilidad en la práctica. Más adelante en la década de 1950, Epstein et al. (1950,1951) desarrollarían una escala empírica sobre invertebrados fósiles que relaciona tres variables: La composición isotópica del oxígeno en el carbonato de la valva, el mismo isótopo en el agua de la cual precipita y la temperatura a que se desarrolló el proceso, provisto que se haya desarrollado en equilibrio isotópico.

Los parámetros, ajustados recientemente por Epstein como consta en Killingley (1981) son los siguientes:

$$T = 16,4 - 4,2 (\delta_c - \delta_a) + 0,13 (\delta_c - \delta_a)^2 \quad ^\circ C \quad (4.2.)$$

donde $\delta_c = \delta^{18}O$ del carbonato de la valva (vs. PDB)

$\delta_a = \delta^{18}O$ del agua de la cual precipita

T = temperatura de precipitación en grados Celsius

Es de notar que de acuerdo a Tarutani et al. (1969), la precipitación biológica del $CaCO_3$ se ajusta a esta ecuación independiente que se trate de una caparazón calcítica o aragonítica. En tanto que en la precipitación inorgánica se produce una diferencia del 0,5‰ en ^{18}O a favor de la aragonita.

La aplicación de esta técnica ha tenido éxito en la reconstrucción del clima durante el Cuaternario y aún en períodos anteriores. Los estudios se han hecho fundamentalmente sobre especímenes de origen marino, puesto que δ_a , con excepción de los organismos actuales, no se puede medir. A menudo se lo evalúa con las curvas de salinidad vs. $\delta^{18}O$ de Craig and Gordon (1966) y la salinidad por las asociaciones de microfósiles halladas. En los mares templados, en latitudes moderadas no se comete un error muy grande al suponer $\delta_a = 0$, valor promedio del agua del océano, que no habría variado significativamente en los últimos milenios. En el caso de una mala evaluación, las temperaturas estarían desplazadas pero serían consistentes entre sí.

4.2.2. Temperaturas basadas en la relación $^{18}O/^{16}O$ de invertebrados fósiles y actuales del sitio arqueológico Túnel, Canal de Beagle. Isla Grande de Tierra del Fuego

4.2.2.1. Antecedentes

El sitio Túnel se encuentra ubicado cercano a la ciudad de Ushuaia a los $54^\circ 49' 15''$ L.S. y $68^\circ 09' 44''$ L.O., el entorno climático es frío y lluvioso.

Varias expediciones arqueológicas han llevado a cabo excavaciones y

y definido dos niveles temporales; estos han sido datados por ^{14}C y las edades obtenidas son las siguientes:

Nivel α (#) 2700 ± 80 a A.P. (sobre madera)

3030 ± 100 a A.P. (sobre moluscos), Piana (1984)

Nivel 7D (#) 5630 ± 120 a A.P. (sobre varios materiales), Albero et al. (1986)

La sigla a A.P. significa, en datación ^{14}C , años antes del presente que por convención es el año 1950.

(#) La nomenclatura original de los arqueólogos ha sido preservada.

4.2.2.2. Metodología

Con el fin de establecer la existencia de diferencias térmicas entre los dos niveles mencionados y el presente, se tomaron muestras de 7 especies distintas de moluscos y gasterópodos para cada uno de los niveles y actuales.

En el Cuadro 4.2. se presentan los valores $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{13}\text{C}$, la composición mineralógica aproximada por difracción de rayos-X y la temperatura calculada por la ecuación 4.2. Se toma como $\delta^{18}\text{O}_a$ el valor $-0,85 \pm 0,05$ ‰ V-SMOW, medido en agua colectada en Ushuaia en el mar a una profundidad de 1,30 metros.

4.2.2.3. Discusión de los resultados

Como se desprende del cuadro 4.2., a pesar de que las temperaturas obtenidas con cada una de las 7 especies no coinciden, se puede notar una tendencia en la mayoría de los casos:

$$T(7D) < T(\text{actual}) < T(\alpha) \quad (1)$$

El test "t" de Student aplicado en el punto cero a dos colas:

$$t = (d - 0) / s \cdot n^{1/2}$$

donde d: valor medio de la diferencia $T(\alpha) - T(\text{actual})$

s: estimador de la desviación estándar

n: 5 = número de pares con excepción de A. ater ater que es muy errática.

(1) T (7D): Temperatura isotópica del mar cuando se consumieron los moluscos cuyas valvas fueron encontradas en el nivel 7D.

T (c) : Definido análogamente.

Espece	Nivel	Calcita/ Aragonita (% \pm 15%)	$\delta^{13}\text{C} \pm 0,1$ (‰ PDB)	$\delta^{18}\text{O} \pm 0,1$ (‰ V-SMOW)	Temperatura isotópica (°C \pm 0,5°C)
<u>Mytilus edulis</u>	Presente	5/95	0,8	31,2	11,6
" "	α	5/95	1,3	30,8	13,2
" "	7D	15/85	1,1	31,5	10,5
<u>Nacella deaurata</u>	Presente	100/0	2,4	31,9	9,0
" "	α	100/0	1,9	31,8	9,4
" "	7D	100/0	1,9	32,2	8,0
<u>Fissurella maxima</u>	Presente	100/0	1,9	31,8	9,4
" "	α	95/5	1,2	31,8	9,4
" "	7D	55/45	2,0	32,1	8,3
<u>Balanus sp.</u>	Presente	100/0	0,4	32,3	7,3
" "	α	100/0	1,7	31,9	9,0
" "	7D	100/0	1,9	32,7	6,2
<u>Aulacomya atera</u>	Presente	14/86	2,1	31,9	9,0
" " "	α	--	0,7	30,6	13,9
" " "	7D	0/100	2,4	31,9	9,0
<u>Trophon sp.</u>	Presente	100/0	2,8	32,6	6,4
" "	α	100/0	2,8	32,3	7,6
" "	7D	100/0	3,5	32,8	5,9
<u>Tawera gahi</u>	Presente	10/90	0,8	30,7	13,5
" "	α	no disponible	--	--	--
" "	7D	0/100	0,8	31,2	11,6

Cuadro 4.2. Valores isotópicos, temperatura y composición mineralógica de las muestras analizadas.

da $t = 2,92$ fuera del intervalo crítico $t_{0,95;4} = 2,57$.

Aplicado a la diferencia T (actual) - T (70) con $d = 1,12$; $s = 0,45$ y $n = 6$ (Exc. A. ater ater) da $t = 6,1$ fuera del intervalo crítico $t_{0,999;5} = 5,89$. Por lo que en ambos casos se rechaza la hipótesis nula y las temperaturas resultan ser significativamente distintas:

$$T(\alpha) - T(\text{actual}) = 0,98 \pm 0,75 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$T(70) - T(\text{actual}) = -1,12 \pm 0,45 \text{ } ^\circ\text{C}$$

lo que implica un enfriamiento hacia los 6000 a A.P. y un calentamiento ca. 3000 años antes del presente.

No es objetivo de este trabajo la investigación paleoclimatológica, pero dado que alrededor de los 6000 a A.P. se produjo un calentamiento general de la superficie terrestre, conocido como "hypsithermal", como lo refieren innumerables trabajos realizados en el hemisferio norte y uno llevado a cabo por González et al. (1984) en el estuario de Bahía Blanca, Argentina, se deben descartar los factores de influencia universal y pensar en algo local como el cambio en las corrientes marinas.

4.3. Determinación de la relación isotópica $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ en muestras de materia orgánica (m.o.). Modificaciones introducidas a la técnica de Hoefs y Schidlovski (1967)

4.3.1. Antecedentes e inconvenientes

Hoefs and Schidlovski (1967), han presentado un método para la determinación de la relación $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ en m.o., basado en la oxidación con V_2O_5 en ampollas cerradas a 1300 K, durante 5 minutos.

Esta técnica fue aplicada por el autor, como se describe en Panarello and Sánchez (1985). Sin embargo, se han planteado problemas de diversa índole que se reseñan a continuación, que hacen necesaria la introducción de mejoras y alternativas.

1- La temperatura de trabajo, 1300 K, hace necesario el uso de material de cuarzo ("VYCOR") de elevado precio y que no se fabrica en el país.

2- Cuando se determina la composición isotópica de muestras líquidas es necesario entrapar con N_2 líquido y al hacer vacío no se puede garantizar la no evaporación de la muestra y por consiguiente que no haya fraccionamiento. En el trabajo que se presenta en el apartado 4.1. fue necesario hasta quintuplicar el análisis, en algunos casos, a fin de asegurar el resultado.

3- El método original no prevé purificación ulterior a la combustión

del CO_2 obtenido, lo que también atenta contra la reproducibilidad.

4.3.2. Alternativas

Con el fin de solucionar los inconvenientes mencionados, se procedió a investigar si ciertos cambios en las condiciones de trabajo y operación llevan a fraccionamientos significativos en el resultado final. Los cambios introducidos se dan "primados", en correspondencia con el problema que intentan solucionar:

1'- Bajar a 820 K la temperatura de reacción y elevar el tiempo de la misma a 4 horas.

2'- Cargar las muestras líquidas en capilares de vidrio borosilicatado, cerrados a la llama para poder bombear el aire sin necesidad de congelar y sin riesgo de evaporación. Al alcanzar la temperatura de reacción, el capilar que contiene a la muestra estalla, dejando su vapor en contacto con el oxidante dentro de la ampolla de cuarzo original.

3' Agregar la purificación del CO_2 obtenido en la combustión. Esto se logró mediante el diseño de un sistema "rompe ampollas" al vacío que permite introducir el CO_2 a la línea de purificación para poder depurar el gas criogénicamente como se describe en el apart. 1.4.2.1.

4.3.3. Resultados

Los resultados obtenidos se numeran con indicadores seguidos de comillas (").

1" Se introdujeron en sendas ampollas de vidrio "Pyrex" de 8 mm de diámetro y 10 cm de largo, 100 mg de V_2O_5 y 5 mg de celulosa (CO_2 -INGEIS-4) en un total de 10 ampollas. Además con fines de control se cargó lo mismo en dos ampollas de cuarzo similares.

Las 12 ampollas se calentaron a 420 K bajo vacío (1 Pa) y luego se procedió a su combustión a 820 K durante 4 horas. Por otra parte se hizo lo mismo con las de cuarzo pero a 1300 K por 5 minutos, como es el método original. Los resultados obtenidos se presentan en el cuadro 4.3.

Para determinar cuál es el tiempo mínimo de reacción se cargan 10 muestras en las mismas condiciones que las anteriores (1-10) y se las hace reaccionar a tiempos decrecientes, como se observa en el cuadro 4.4.

Del cuadro 4.4. se puede establecer que el tiempo de 120 minutos es suficiente para la conversión.

Muestra	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Contenedor	p	p	p	p	p	p	p	p	p	p	c	c
Temperatura (K)	820	820	820	820	820	820	820	820	820	820	1300	1300
Tiempo (minutos)	240	240	240	240	240	240	240	240	240	240	5	5
$\delta^{13}\text{C}$ (‰, PDB)	-23,4	-23,3	-23,1	-23,1	-23,1	-23,3	-23,5	-23,2	-23,5	-23,3	-23,3	-23,2

Cuadro 4.3. Valores $\delta^{13}\text{C}$ obtenidos al bajar la temperatura y aumentar el tiempo de reacción. p = Pyrex; c = cuarzo.

Muestras N°	Tiempo (minutos)	T (K)	$\delta^{13}\text{C}$ (‰, PDB)
1; 2	240	820	-23,2
3; 4	120	820	-23,3
5; 6	60	820	-26,0
7; 8	30	820	-46,0
9; 10	15	820	-32,0

Cuadro 4.4. $\delta^{13}\text{C}$ de muestras con tiempos de reacción decrecientes.

2^o Para estudiar la reproducibilidad de los resultados en muestras líquidas se toman 10 capilares con benceno producido a partir de CO_2 de la muestra AC-0352 (cuadro 4.1.); los capilares se introducen en ampollas de cuarzo con 100 mg de V_2O_5 cada una y se los hace reaccionar a 1300 K durante 10 minutos. Los resultados obtenidos se pueden observar en el cuadro 4.5.

Análisis	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$\delta^{13}\text{C}$ (‰)	1,2	1,3	1,4	1,3	1,5	1,1	1,3	1,3	1,4	1,0

Cuadro 4.5. Valores $\delta^{13}\text{C}$ sobre muestras de benceno cargadas dentro de un capilar (ver texto).

El valor promedio es 1,26 ‰ con un estimado de dispersión, $s = 0,14$ ‰.

Se ha ensayado también la combinación muestra en capilar, en ampollas de Pyrex a 820 K, pero con resultados negativos dado que a esa temperatura el capilar no estalló.

3^o Todas las muestras fueron purificadas por introducción en vacío del producto de reacción mediante el dispositivo "rompe ampollas" de la figura 4.1. y tratamiento criogénico (apart.1.4.2.1.).

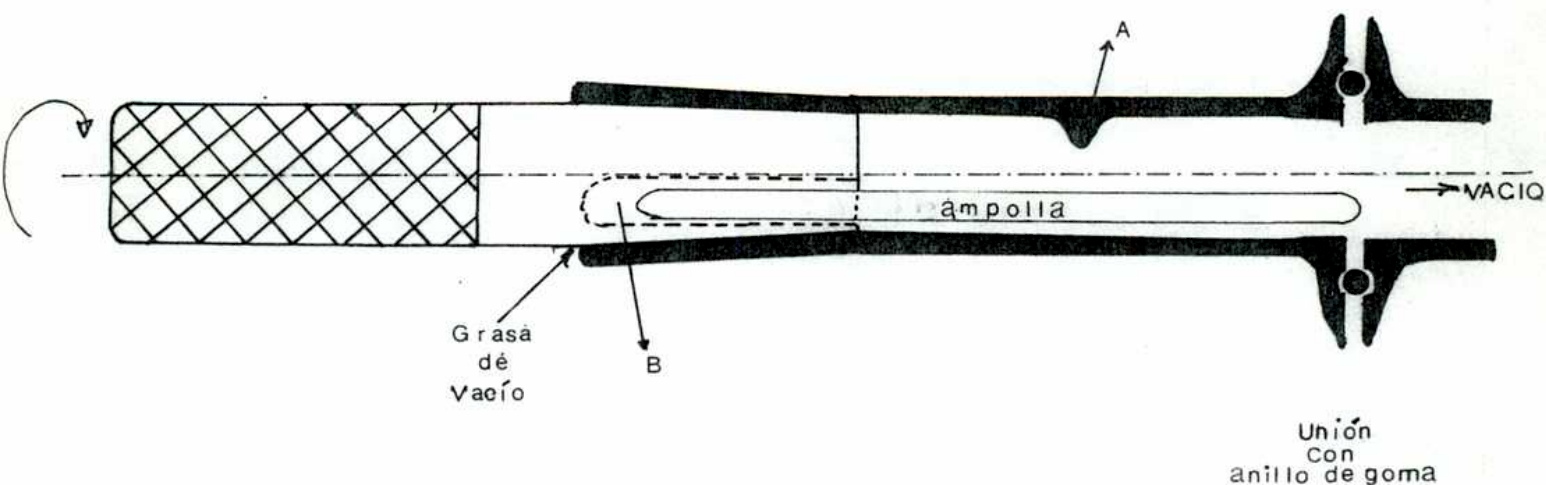


Figura 4.1. Dispositivo rompe ampollas al vacío.

Las ampollas se introducen en el agujero (B) practicado en la base menor del cono truncado de acero inoxidable que se sella con grasa para vacío, en forma análoga a una junta esmerilada, en otra forma cónica del mismo material que posee una saliente A.

Una vez alcanzado el vacío de trabajo y puesto nitrógeno líquido sobre un dedo frío en la línea de purificación, se gira el cono interior, que posee la ampolla que se flexiona contra la saliente A hasta quebrarse.

4.3.4. Conclusiones

Los resultados obtenidos del cuadro 4.3. $\delta^{13}\text{C} = -23,28$ y un estimado de la desviación, $s = 0,15$ no presentan diferencia apreciable con los valores arrojados por las ampollas de cuarzo, $-23,25\%$. por lo que se pueden usar estas condiciones para análisis de rutina, con las ventajas mencionadas de costo y duración de la mufla.

Respecto a la combustión de muestras líquidas, como se puede apreciar en el cuadro 4.5., la reproducibilidad al colocar las muestras dentro de un capilar es altamente satisfactoria. Con esta técnica para la mayoría de los trabajos bastaría con un solo análisis por muestra para obtener una buena estimación de su $\delta^{13}\text{C}$, lo que abarata la determinación a pesar de usar ampollas de cuarzo.

La estabilidad y el paralelismo de las trazas espectrométricas demuestran que las muestras purificadas dan valores más precisos y exactos y evitan el horneado frecuente del tubo analizador.

El sistema rompe ampollas presentado ofrece ventajas sobre el descrito por DesMarais and Hayes (1976) por:

- a- Ser más barato y fácil de contruir
- b- Se puede hacer con materiales de industria nacional
- c- Permite romper ampollas de diferentes diámetros

4.4. Determinación del factor de fraccionamiento , α , entre el CO_2 liberado por ataque con ácido fosfórico (100%) del Mármol de Carrara y el CO_2 en equilibrio con ACBA a 298 K.

4.4.1. Determinación de α

Se determina el factor de fraccionamiento entre el CO_2 liberado con H_3PO_4 (100%) a 298 K del patrón interno CO_2 -INGEIS-1, Mármol de Carrara (apart. 4.6.2.1.) y el CO_2 equilibrado con el H_2O -INGEIS-6 "Agua corriente de Buenos Aires", ACBA (apart. 4.6.2.5.) a la misma temperatura.

El factor a determinar se define como: (ver apéndice B)

$$\alpha = \frac{(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{CO}_2 - \text{Carrara}}}{(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{CO}_2 - \text{ACBA}}} = \frac{1000 + \delta^{18}\text{O}_{\text{CO}_2 - \text{Carrara}}}{1000 + \delta^{18}\text{O}_{\text{CO}_2 - \text{ACBA}}} \quad (4.3.)$$

4.4.1.1. Técnica

Se procesaron 18 muestras de CO_2 -INGEIS-1 de acuerdo a la técnica descrita en el apartado 4.5.2., manteniendo la temperatura de reacción a $(298,0 \pm 0,1)$ K.

Se determinó la composición isotópica contra la referencia CO_2 -INGEIS-3.

Se equilibraron 18 muestras de H_2O -INGEIS-6 con CO_2 $(298 \pm 0,1)$ K (apart. 4.5.3.2.).

Se determinó su $\delta^{18}\text{O}$ contra la misma referencia

Se calculó α por la fórmula 4.3.

4.4.1.2. Resultados

Los valores obtenidos se presentan en el cuadro 4.6. El error está dado con un intervalo de confianza del 95%.

MUESTRA	n	$\delta^{18}\text{O}$ (‰) ref	$\pm s t/n^{1/2}$
CO_2 -INGEIS-1- CO_2	18	14,49	0,04
H_2O -INGEIS-6- CO_2	18	10,05	0,05

Cuadro 4.6. Valores del CO_2 extraído de Carrara y equilibrado con ACBA contra CO_2 INGEIS-3 (4.6.2.3.).

Reemplazando los valores en la ecuación 4.3. se tiene:

$$\alpha = \frac{1000 + 14,49}{1000 + 10,05} = 1,0043958$$

con un error:

$$\Delta\alpha = \frac{\partial\alpha}{\partial\delta_1} \Delta\delta_1 + \frac{\partial\alpha}{\partial\delta_2} \Delta\delta_2 =$$

$$\frac{\partial}{\partial \delta_1} \left[\frac{1000 + \delta_1}{1000 + \delta_2} \right] \Delta \delta_1 + \frac{\partial}{\partial \delta_2} \left[\frac{1000 + \delta_1}{1000 + \delta_2} \right] \Delta \delta_2 ;$$

como $\delta_1, \delta_2 \ll 1000$

$$\Delta \alpha = \Delta \delta_1 + \Delta \delta_2 = 0,04 + 0,05 = 0,09 \%$$

Por lo tanto se puede expresar

$$\alpha = 1,00440 \pm 0,00009$$

$$y \epsilon = (\alpha - 1) 10^3 = (4,40 \pm 0,09) \%$$

4.4.2. Comparación con datos de la literatura

Al no ser CO₂-INGEIS-1 y H₂O-INGEIS-6 patrones internacionales, no es posible comparar el α obtenido directamente con valores citados en la literatura.

No obstante a través de los patrones internos, bien medidos, se puede hacer el cotejo, con la consiguiente pérdida de precisión.

El factor de fraccionamiento encontrado en la bibliografía es el definido entre el CO₂ equilibrado con V-SMOW y el CO₂ obtenido por reacción del PDB con H₃PO₄ (100%), α_2 en el apartado 3.3.1.

Con fines comparativos, este último factor se puede desdoblar convenientemente como:

$$\frac{\text{CO}_2\text{-PDB}}{\text{CO}_2\text{-V-SMOW}} = \frac{\text{CO}_2\text{-PDB}}{\text{CO}_2\text{-CARRARA}} \cdot \frac{\text{CO}_2\text{-CARRARA}}{\text{CO}_2\text{-ACBA}} \cdot \frac{\text{CO}_2\text{-ACBA}}{\text{CO}_2\text{-V-SMOW}}$$

$$\alpha_2 \qquad \qquad \alpha_1 \qquad \qquad \alpha \qquad \qquad \alpha_3$$

$$\alpha_1 = \frac{1000 + \delta_{\text{PDB}}}{1000 + \delta_{\text{CARRARA}}} = \frac{1000}{1000 + \delta_{\text{CARRARA}}} ; \text{ del apartado 4.6.2.1.}$$

$\delta_{\text{CARRARA}} = -1,43 \%$ con un error de 0,04 % (95%).

Por lo tanto $\alpha_1 = 1,00143 \pm 0,00004$

$$\alpha_3 = \frac{1000 + \delta_{\text{ACBA}}}{1000} ; \text{ de 4.6.2.5. } \delta_{\text{ACBA}} = -5.55\%$$

Por lo que $\alpha_3 = 0,99445 \pm 0,00002$

α es el calculado en 4.4.1.2. : $\alpha = 1,00440 \pm 0,00009$

Entonces $\alpha_2 = \alpha_1 \alpha \alpha_3 = 1,0002496$

y el error

$$\Delta\alpha_2 = \alpha_1 \alpha \Delta\alpha_3 + \alpha \alpha_3 \Delta\alpha_1 + \alpha_1 \alpha_3 \Delta\alpha$$

que como los $\alpha \rightarrow 1$ se puede escribir como:

$$\Delta\alpha_1 + \Delta\alpha + \Delta\alpha_3 = 0,00004 + 0,00009 + 0,00002 = \Delta\alpha_2 = 0,00015$$

Con lo que resulta

$$\alpha_2 = 1,00025 \pm 0,00015$$

Gonfiantini (1984), informa el valor más actualizado de $\alpha_2 = 1,00027$ en muy buen acuerdo con el calculado aquí.

Esta coincidencia al relacionar varias variables inherentes a diversos procesos se considera un buen "cierre" de las distintas técnicas involucradas.

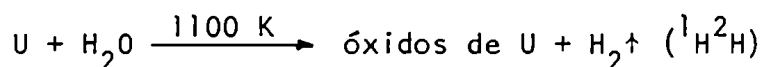
4.5. Métodos de determinación de relaciones isotópicas seguidos en este trabajo

4.5.1. Medición de los isótopos del hidrógeno en muestras de agua

El autor ha desarrollado dos métodos de extracción distintos para la obtención de hidrógeno de alta pureza para la determinación de la relación $^2\text{H}/^1\text{H}$ por espectrometría de masas basados en las técnicas descritas en:

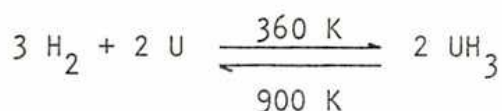
- a- Friedman (1953); Friedman and Hardcastle (1970)
- b- Coleman et al. (1982)

El primero de ellos consiste en la reducción del agua mediante virutas de uranio a 1100 K según la reacción:



El hidrógeno obtenido se fija como hidruro de uranio sobre virutas de uranio esponjoso ⁽¹⁾ según:

(1) El uranio se pone esponjoso y se activa por calentamientos y enfriamientos en atmósfera de hidrógeno. La viruta no es capaz de absorber hidrógeno sino después de este tratamiento.



La absorción del hidrógeno se sigue a través de la evolución de la presión con un "pirani". Cuando hubo reaccionado la totalidad se circunscribe el volumen mediante el cierre de L_t (figura 4.2.) y se descompone el hidruro por calentamiento a 900 K. El gas se reparte sin fraccionamiento entre el colector y el volumen del dedo de uranio. Cabe consignar que si bien no se colecta todo el hidrógeno, se toma una alícuota representativa de la composición isotópica original.

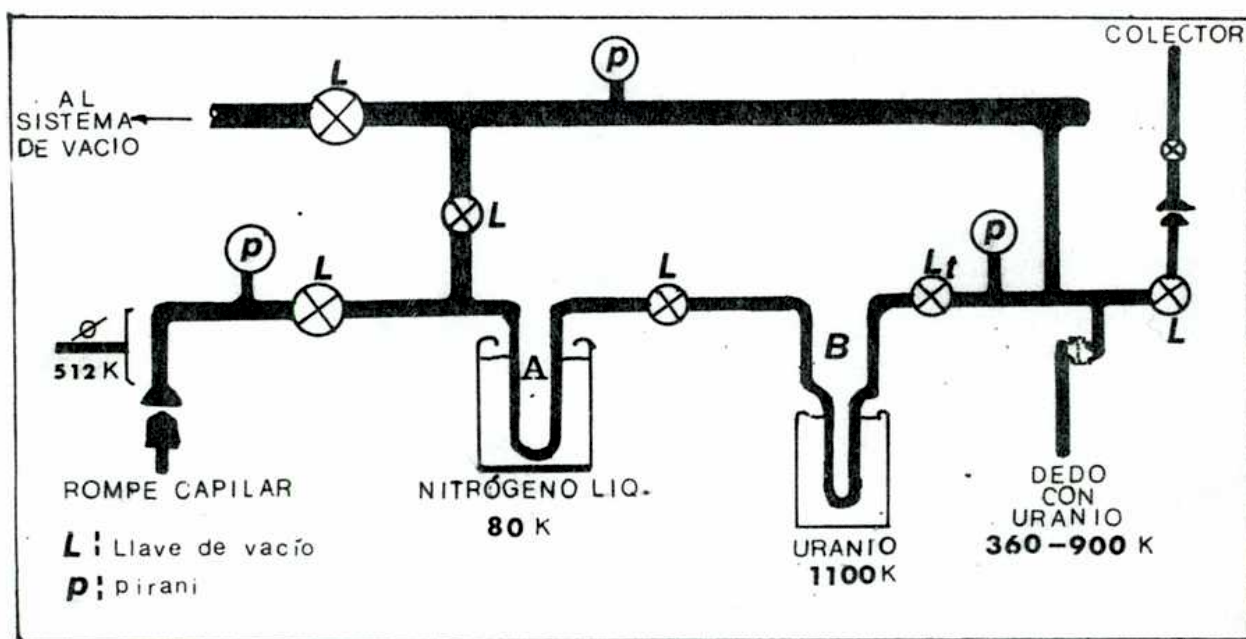
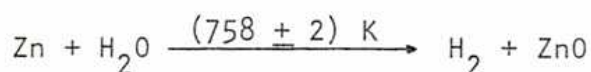


Figura 4.2. Línea de preparación de muestras de hidrógeno con uranio como reductor.

En una segunda línea construída en los laboratorios del INGEIS se reduce el agua con cinc de acuerdo a la reacción:



En un sistema de alto vacío, a $p < 10^{-3}$ Pa, se cargan en colectores individuales 300 mg de cinc en gránulos clasificados a malla 30-40 (aproximadamente entre 0,5 y 1,5 mm de diámetro) previamente decapados con áci-

do nítrico.

Una vez alcanzado el vacío de trabajo, se admite argón en los colectores (que mantendrá una atmósfera inerte más pesada que el aire) y se carga en cada uno de ellos 10 μ L de muestra con la ayuda de microjeringas.

Se congelan los colectores con nitrógeno líquido a 80 K y se bombea hasta recuperar el vacío.

Se cierran las llaves de alto vacío con cierre a anillo de "Viton" y se llevan los colectores a un bloque de aluminio calentado a (758 ± 2) K. Luego de 45 minutos (30 según Coleman et al, op.cit.) hay una conversión cercana al 100% del agua a hidrógeno.

Ventajas y desventajas de los métodos

Una comparación de ambas líneas durante más de dos años, ha mostrado las ventajas y desventajas para cada una de ellas que se señalan esquemáticamente en el cuadro 4.7.

ITEM	SUBITEM	LINEA A	LINEA B	A favor de A	A favor de B
Reductor	Composición	Uranio virutas	Cinc perdigones		++
	Marca	Merck (importante)	Analar (crítica)	+	
	Granulometría	Importante	Crítica	+	
	Toxicidad	Muy alta	No tóxico		++
Colección	Riesgo	Con bomba de U	No hay colección		+
		Alto/peligro de explosión, radiactivo	No hay riesgo		+++
Operación	Riesgo	Engorrosa	Simple		+
		Alto/rotura del reactor	No hay riesgo		++
Materiales de los reactores		Cuarzo (Vycor)	Borosilicato (Pyrex)		+
Temperatura		1100 K	758 K		+
	Regulación	± 50 Control SI/NO	± 2 Control proporcional	+	
Muestras/día		12-15 (2 dedos)	22-24 (18 reactores)		++

Cuadro 4.7. Comparación de ventajas y desventajas de las líneas de preparación de hidrógeno.

La reproducibilidad y exactitud de las dos líneas es comparable como lo demuestran los datos del cuadro 4.8. (ver apartado 4.6.2.5.).

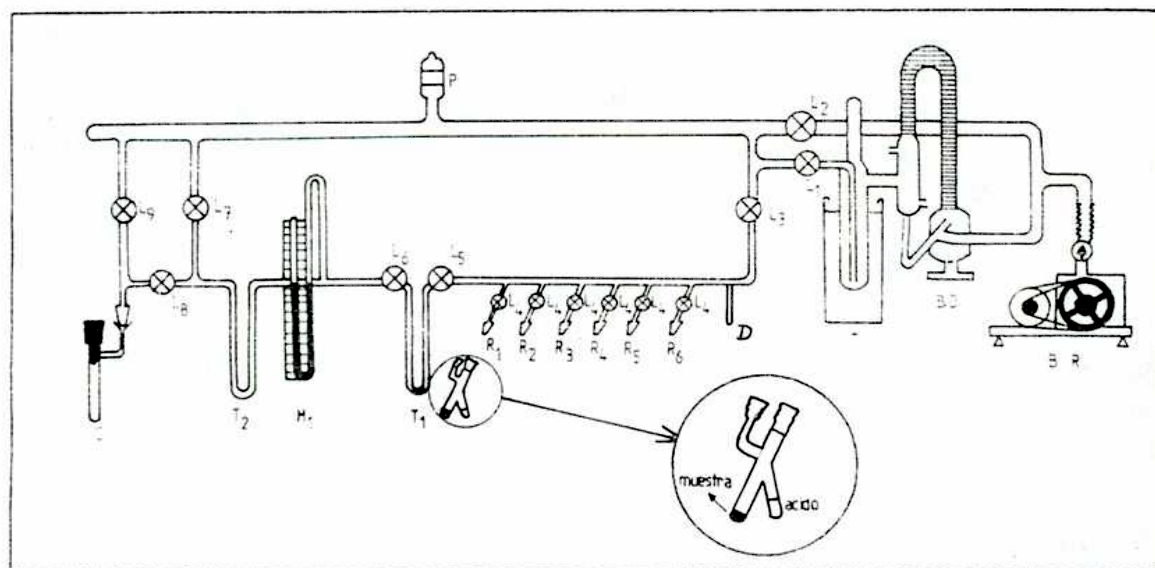
LINEA	n	$\delta^2\text{H}$ de ACBA ‰ vs V-SMOW	s (‰)
Reducción con uranio	32	-36,2	1,8
Reducción con cinc	88	-36,36	1,6

Cuadro 4.8. Valores del patrón ACBA obtenidos por ambos métodos de extracción.

Por lo expuesto y por haber ocurrido algunos accidentes en el laboratorio con la línea A, se ha abandonado su uso y actualmente se emplea la línea B.

4.5.2. Medición de la relación $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ en carbonatos y CO_2 (De acuerdo a McCrea (1950) y Panarello et al. (1980)).

En un sistema de alto vacío construido en vidrio borosilicatado (figura 4.3.), con una presión residual de 10^{-3} Pa obtenido con una bomba rotatoria de $0,4 \text{ L.S}^{-1}$ y una difusora de aceite de 70 L.S^{-1} .



R_1 a R_6 Reactores; B.R. Bomba rotatoria; B.D. Bomba difusora; T, T_1 , T_2 Trampas frías; L_1 a L_9 Válvula de alto vacío; C. Colector; P. Medidor de vacío PENNING; D. Dedo frío.

Figura 4.3. Línea de extracción de CO_2 de carbonatos para la determinación de las relaciones $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$; $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$.

se procede a la siguiente operación:

- a- Se cargan en 8 reactores 30 mg de CaCO_3 en el fondo y alrededor de 2 ml de H_3PO_4 100% en la rama lateral.
- b- Se desgasifican la muestra y el ácido hasta una presión de 10^{-2} Pa.
- c- Se cierran los colectores.
- d- Se derrama el ácido fosfórico sobre el carbonato.
- e- Se lleva el conjunto de muestras y patrones a un baño termostático a $(298,0 \pm 0,1)$ K.
- f- Transcurrido tiempo suficiente (1 noche) se los conecta nuevamente a la línea.
- g- Una vez evacuado se entrapa en el dedo frío la primera muestra, mediante un termo con nitrógeno líquido. Cabe consignar que este paso introducido por el autor produce conversiones cercanas al 100% en muestras que antes no reaccionaban totalmente. La explicación se basa en que en la reacción de ataque ácido se lleva el CO_2 producido a actividad unitaria por lo que el equilibrio se desplaza enérgicamente hacia los productos.
- h- Se purifica criogénicamente de acuerdo a lo expuesto en el apartado 1.4.2.1.
- i- Se evalúa el rendimiento (η) a través de la medición de la presión en el manómetro (M_1). Este se encuentra en un volumen calibrado por lo que conocida la temperatura se calcula según:

$$\eta = \frac{P_{\text{experimental}}}{P_{\text{teórica}}} \cdot 10^2 \%$$

se desechan las muestras con rendimientos menores que el 95%.

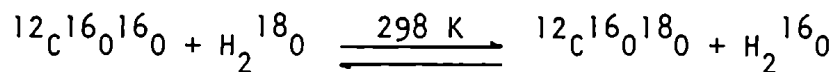
- j- Se vuelve al paso g con la segunda muestra, etc.
- k- Se determina $\delta^{13}\text{C}$ y $\delta^{18}\text{O}$ por espectrometría de masas
- l- Se evalúan las desviaciones, su error y se aplican las correcciones descritas en 2.3.2. mediante un ordenador.

4.5.3. Preparación de muestras para la determinación de la relación $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ por espectrometría de masas

4.5.3.1. Carbonatos: Se utiliza la misma línea que para ^{13}C (4.5.2.)

4.5.3.2. Aguas: El autor ha usado el método de Epstein and Mayeda (1953) y Roether (1970), adaptado y modificado según Panarello y Parica (1984). Consis-

te en equilibrar 5 mL del agua cuya composición se quiere medir con 60 mL P.T.N. de CO_2 purificado a la temperatura de $(298,0 \pm 0,1)$ K según la reacción:



El factor de fraccionamiento (α) = $\frac{(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{CO}_2}}{(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{H}_2\text{O}}}$, es igual a

1,0412 a esa temperatura e igual a la constante de equilibrio de la reacción de intercambio isotópico.

Se puede apreciar que en el equilibrio,

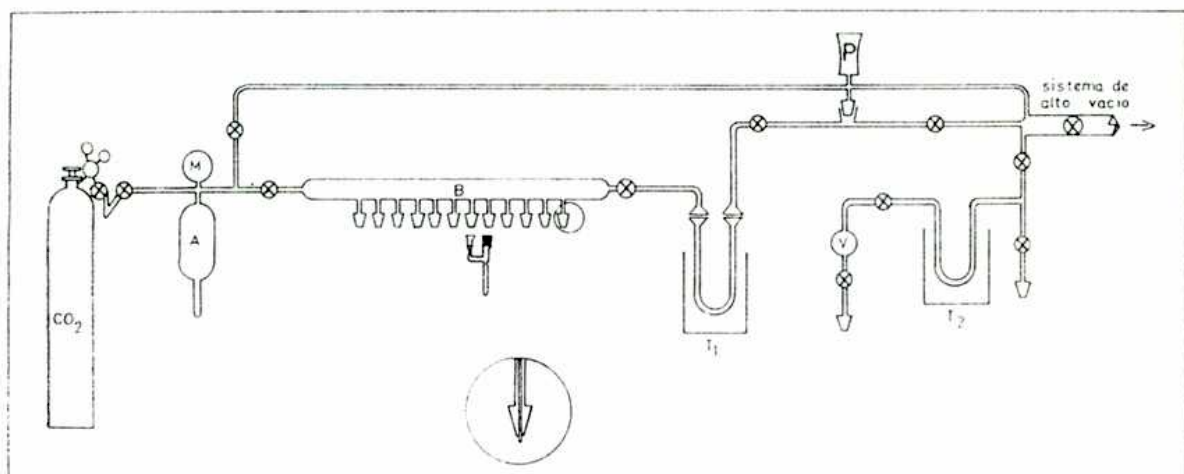
$$(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{H}_2\text{O}} = 1/\alpha (^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{CO}_2} \quad \text{y}$$

$$\delta^{18}\text{O} = \left[\frac{\frac{1}{\alpha} (^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{CO}_2} - \text{Muestra}}{\frac{1}{\alpha} (^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{CO}_2} - \text{Patrón}} - 1 \right] 10^3 = \left[\frac{(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{CO}_2} - \text{Muestra}}{(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{CO}_2} - \text{Patrón}} - 1 \right] 10^3$$

Lo que significa que si se equilibra un patrón junto con las muestras, se puede medir la relación $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ en las aguas sin introducir el líquido en el espectrómetro y sin conocer el factor de fraccionamiento. Con esto se evita el efecto memoria en el espectrómetro que obligaría a trabajar a temperaturas del orden de los 120°C , la falta de reproducibilidad propia de la medición sobre agua (interferencia de otras masas) y el uso de muestras de "limpieza".

Asimismo la medición sobre CO_2 resulta compatible, en las mismas condiciones espectrométricas, con la de todos los demás isótopos que usan CO_2 como gas de medida v. gr. mediciones de CO_2 , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , silicatos, materia orgánica, etc.

En la figura 4.4. se presenta un esquema de la línea construida. Como mejora técnica importante el peine de preparación está hecho de acero inoxidable 316, en reemplazo del antiguo de vidrio capilar que era muy frágil. Los capilares, del mismo material se hallan adheridos a la estructura por medio de un compuesto con base ciano-acrilato.



M: manómetro; A: reservorio de CO₂; B: Línea de vacío; P: medidor Pirani; V: volumen de expansión; T₁: trampa con N₂ líquido; T₂: trampa con hielo seco.

Figura 4.4. Línea de preparación de CO₂ equilibrado con H₂O, de acuerdo a Parica y Panarello (op.cit.).

4.5.4. Preparación de muestras de SO₂ para determinar la relación ³⁴S/³²S por espectrometría de masas en sulfuros y sulfatos

4.5.4.1. Sulfuros

De los métodos descritos en el capítulo 3, apartado 3.4.3. el autor ha elegido el N°2, oxidación con V₂O₅ pues permite procesar mayor número de muestras por día y como reaccionan dentro de ampollas de cuarzo se pueden conservar preparadas mucho más tiempo antes de medirlas. Esto es de gran utilidad cuando se dispone de un sólo espectrómetro de masas para la determinación de isótopos sobre distintos gases que obliga a reservar algunas épocas del año para la medición de SO₂.

A diferencia de la técnica original (Ricke op.cit.) se prevé la purificación ulterior del SO₂ (apartado 1.4.2.1.) rompiendo las ampollas bajo vacío y tratamiento criogénico. Con esto se ha aumentado la reproducibilidad y ha disminuido el riesgo de contaminar el espectrómetro.

En el cuadro 4.9. se comparan las técnicas descritas en el apartado 3.4.3.

Características		METODO		
		Oxidación en corriente O ₂	Oxidación con V ₂ O ₅	Oxidación con BrF ₃
Gas de medida		SO ₂	SO ₂	SF ₆
Exactitud		aceptable	aceptable	aceptable
Reproducibilidad		buena	buena	buena
Corrección por otras masas		estimada y aproximada	estimada y aproximada	exacta
Riesgo en la operación		++	+	+++
Tiempo de conservación *		1 semana (colector)	indefinido (ampolla)	1 semana (colector)
Costo		\$	\$ \$	\$ \$ \$
Cantidad de muestras por día		5 - 6	10 - 20	1 - 2
Espectrometría de masas	Efecto memoria	alto	alto	bajo
	Temp. de medición	>110	>110	ambiente
	Tiempo de medición (mínimo)	60 s	60 s	30 s

* se indica el tiempo de estabilidad del SO₂ luego del proceso de oxidación.

Cuadro 4.9. Comparación de las principales técnicas de preparación de muestras para la determinación espectrométrica del $\delta^{34}\text{S}$.

4.5.4.2. Sulfatos

Se los transforma previamente en CdS mediante una mezcla reductora energética de HI, H₃PO₂ en medio fuertemente clorhídrico. El H₂S formado es arrastrado por una corriente de N₂ y precipitado como sulfuro en una solución de Cd (CH₃.CO.O)₂. Una vez filtrado al vacío y secado, se lo procesa como sulfuro.

4.6. Preparación de patrones. Reproducibilidad de los análisis isotópicos

4.6.1. Generalidades

La medición de los isótopos estables del hidrógeno, carbono, oxígeno y azufre con los niveles de exactitud y precisión necesarios para los estudios de materiales naturales, hace menester poseer patrones de buena calidad y conocer a través de mediciones reiteradas sus valores respecto de los internacionales.

Asimismo, vista la variabilidad de los niveles en la naturaleza y teniendo en cuenta que los errores son en muchos casos proporcionales al valor absoluto del δ , es conveniente, para trabajos de gran precisión poseer referencias cercanas en valores isotópicos a las muestras de cada estudio particular. Es por eso que se han preparado patrones internos para cada elemento, en cantidad suficiente para muchos años y que se aproximan razonablemente a las muestras posibles. En el cuadro 4.10. se presentan los patrones preparados por el autor.

NOMBRE	MATERIAL	^2H	^{13}C	^{18}O	^{34}S
CO ₂ -INGEIS-1	Mármol de Carrara		x	x	
CO ₂ -INGEIS-2	Calcita metamórfica de San Juan		x	x	
CO ₂ -INGEIS-3	CO ₂ de cilindro, purificado		x	x	
CO ₂ -INGEIS-4	Papel de filtro "Rota Dueren" N°640 M		x	(x)	
H ₂ O-INGEIS-6	ACBA. Agua Corriente de la Ciudad de Bs. As.	x		x	
H ₂ O-INGEIS-7	ADOA. Agua destilada del Océano Atlántico	x		x	
H ₂ O-INGEIS-8	PLAN. Precip. nival de la Antártida Argentina	x		x	
SO ₂ -INGEIS-	BaSO ₄ precipitado del agua del océano			(x)	x
SO ₂ -INGEIS-	Galena de la mina Vicentito, Rio Negro				x

Cuadro 4.10. Patrones internos preparados en INGEIS por el autor.

x : Valor ya establecido

(x): Valor a establecer en el futuro

Es importante distinguir entre el término patrón (o estándar) y referencia. La referencia es un gas purificado de composición química similar a las muestras cuya composición se desea determinar, que se introduce en el es-

pectrómetro de masas en el reservorio izquierdo. No es necesario conocer su valor, contra la misma se comparan los valores de toda una serie de muestras.

El patrón es una muestra muy bien medida y conocidos sus valores isotópicos a través de los programas de calibración interlaboratorios como los que organiza el Organismo Internacional de Energía Atómica (OIEA) o el National Bureau of Standards (NBS).

Con cada serie de muestras que se comparan con la referencia, también se miden 2 patrones contra la misma referencia. Las muestras se vinculan luego con los patrones internacionales a través de los internos mediante las fórmulas: (Apéndice B).

$$1000 + \delta_{M,L} = \frac{1000 + \delta_{M,R}}{1000 + \delta_{L,R}} \cdot 1000 \quad (4.1.)$$

$$\delta_{M,P_i} = \delta_{M,L} + \delta_{L,P_i} + 10^{-3} \delta_{M,L} \delta_{L,P_i} \quad (4.2.)$$

donde:

$\delta_{M,L}$: Valor de la muestra (M) contra el patrón interno (L)

$\delta_{M,R}$: Valor de la muestra (M) contra la referencia (R)

δ_{M,P_i} : Valor de la muestra (M) contra el patrón internacional (P_i)

$\delta_{L,R}$: Valor del patrón interno (L) contra la referencia (R)

δ_{L,P_i} : Valor del patrón interno (L) contra el patrón internacional (P_i)

El valor $\delta_{M,L}$ es el corregido de acuerdo a apartados 2.3.2., 2.3.3. o 2.3.4.

4.6.2. Patrones preparados

A continuación se presentan los valores obtenidos sobre los valores mencionados durante períodos de 3 o más años. Los datos de cada uno de ellos se distribuyen en forma normal, puesto que no es posible rechazar esta hipótesis por la prueba de χ^2 : $\chi_{Exp}^2 < \chi_{v;0,9}^2$

χ_{Exp}^2 : valor experimental de χ^2

$\chi_{v;0,9}^2$: valor tabulado de χ^2 para el 90% y v grados de libertad

4.6.2.1. CO₂-INGEIS-1 Mármol de Carrara

Descripci3n: Caliza metam3rfica de color blanco, de alta pureza y textura sacaroide. Con un porcentaje de calcita mayor que el 99,5. Se conserva en trozos de aproximadamente 1 kg; otra fracci3n fue molida a malla menor que 100, se dispone en esta forma de ca. 5 kg. Este polvo se procesa con cada serie de muestras carbonáticas y constituye el patr3n interno más usado para la determinaci3n del $\delta^{13}\text{C}$ y el $\delta^{18}\text{O}$ en muestras carbonáticas. Sus valores isot3picos son los siguientes, cuadro 4.11.

	n	$\delta(\text{‰})$ PDB	1 $\sigma(\text{‰})$	$\sigma/n^{1/2}$
$\delta^{18}\text{O}$	235	-1,43	0,20	0,013
$\delta^{13}\text{C}$	235	+2,55	0,16	0,01

Cuadro 4.11. Valores $\delta^{18}\text{O}$ y $\delta^{13}\text{C}$ del CO₂-INGEIS-1

El CO₂ obtenido por ataque ácido (HClO₄ al 50%) de 25 g de Mármol de Carrara bajo vac3o (10⁻¹ Pa) y purificado criog3nicamente, constituye la referencia o gas de contraste denominada "Tanque Carrara". Se encuentra almacenado en un bal3n de 5 L, provisto de dos llaves con cierre a anillo de goma para la toma de al3cuotas y un "dedo fr3o" para eliminar cualquier entrada ocasional de aire. El volumen entre las llaves está calculado de manera de introducir al espectr3metro una cantidad similar a una muestra en una sola operaci3n.

4.6.2.2. CO₂-INGEIS-2. Caliza metam3rfica de San Juan "Caln"

Descripci3n: caliza metam3rfica de alta pureza con grandes cristales de calcita de la provincia de San Juan. Se conserva en forma análoga al CO₂-INGEIS-1, es decir en bloques enteros y molido a malla 100. Se encuentra muy empobrecido en ox3geno-18 por lo que resulta complementario al Mármol de Carrara. Se lo identifica como Caln, abreviatura de calcita INGEIS. Fue medido en el OIEA para intercalibrarlo con el PDB.

Sus valores isot3picos son los siguientes, cuadro 4.12.

	n	δ (‰) PDB	σ (‰)	$\sigma/n^{1/2}$
$\delta^{18}\text{O}$	143	-16,63	0,23	0,02
$\delta^{13}\text{C}$	143	- 0,80	0,22	0,02

Cuadro 4.12. Valores $\delta^{18}\text{O}$ y $\delta^{13}\text{C}$ del CO_2 -INGEIS-2

Se lo utiliza en conjunto con el CO_2 -INGEIS-1 para corregir los valores determinados espectrométricamente por los errores introducidos por fondo (f1), cola (f2) y mezcla en la válvula conmutadora (f3) de acuerdo a la fórmula de Dansgaard (1969):

$$\delta_{M,P_i} = \delta_{1,P_i} + (\delta_{2,P_i} - \delta_{1,P_i}) \frac{\delta_{M,R} - \delta_{1,R}}{\delta_{2,R} - \delta_{1,R}}$$

donde:

δ_{M,P_i} : Valor de la muestra contra el patrón internacional

δ_{1,P_i} : Valor del patrón interno-1 contra el internacional

δ_{2,P_i} : Valor del patrón interno-2 contra el internacional

$\delta_{M,R}$: Valor medido de la muestra contra la referencia

$\delta_{1,R}$: Valor del patrón interno-1 contra la referencia

$\delta_{2,R}$: Valor del patrón interno-2 contra la referencia

Por supuesto todos son ahora valores no corregidos

En nuestro caso patrón interno-1: CO_2 -INGEIS-2

y patrón interno-2: CO_2 -INGEIS-1

Como este es un método de interpolación $\delta_1 < \delta_M < \delta_2$. Esta evaluación de los parámetros espectrométricos en su conjunto (f_t) donde $f_t = f1 f2 f3 =$

$\delta_{\text{corregido}}/\delta_{\text{medido}}$, suele ser más exacta que la evaluación por estimación individual de los mismos.

4.6.2.3. CO_2 -INGEIS-3

Descripción: CO_2 obtenido de un cilindro provisto por la empresa Liquid Carbonic SAIC, purificado criogénicamente. Se lo almacena en forma análoga a la referencia "Tanque Carrara".

Se usa como referencia en la medición de muestras de CO_2 equilibrado con agua (apartado 4.5.3.2.). Asimismo es el CO_2 que se usa para equilibrar las muestras en dicha línea. De esta forma, muestras y referencia tienen el mismo valor $\delta^{13}\text{C}$ y no es necesario introducir la corrección del apartado 2.3.3.

No se dan los valores históricos puesto que su función no es ser patrón sino referencia.

4.6.2.4. CO_2 -INGEIS-4

Descripción: Papel de filtro marca Rota Duren caja blanca. Los valores medidos hasta el presente se han obtenido sobre el CO_2 producido por reacción con V_2O_5 a 1300 K. Es el más nuevo de los patrones INGEIS. Los valores hallados hasta el presente son, cuadro 4.13.

	n	δ (‰) PDB	s (‰)	$s/n^{1/2}$ (‰)
$\delta^{13}\text{C}$	23	-23,30	0,15	0,03

s: estimador de σ

Cuadro 4.13. Valores $\delta^{13}\text{C}$ del CO_2 -INGEIS-4

Se prevé usarlo como patrón interno cuando se desarrollen los métodos de determinación de oxígeno-18 y deuterio en materia orgánica.

4.6.2.5. H_2O -INGEIS-6. Agua corriente de la ciudad de Buenos Aires (ACBA)

Descripción: Agua de la provisión municipal, tomada luego de dejar correr el fluido durante 24 horas en el Pabellón II de la Ciudad Universitaria de Buenos Aires. Se conserva en un recipiente de 25 L bajo atmósfera de nitrógeno, en botellas de un litro con tapón esmerilado y en ampollas de vidrio Pyrex de 10 mL para control.

Fue medido en el OIEA para intercalibrarlo con el V-SMOW, que a la vez fue medido en el INGEIS. Se lo utiliza a diario junto con el H_2O -INGEIS-8 en la determinación de rutina de $\delta^2\text{H}$ y $\delta^{18}\text{O}$. Los valores obtenidos se presentan en el cuadro 4.14.

	n	δ (‰) V-SMOW	σ (‰)	$\sigma/n^{1/2}$ (‰)
$\delta^{18}\text{O}$	264	-5,55	0,22	0,013
$\delta^2\text{H}$	88	-36,4	1,6	0,2

Cuadro 4.14. Valores $\delta^{18}\text{O}$ del H_2O -INGEIS-6

4.6.2.6. H₂O-INGEIS-7 Agua del Océano Atlántico ADOA o "INGEIS-SMOW"

Agua colectada en el Océano Atlántico sobre la plataforma epicontinental Argentina a una latitud de ca. 37°S y suficientemente alejada de la costa para prevenir los efectos de aguas continentales. Se lo ha destilado hasta casi sequedad por lo que es un poco más liviano que el V-SMOW. Los valores obtenidos se dan en el cuadro 4.15.

	n	δ (‰) V-SMOW	σ (‰)	σ/n ^{1/2} (‰)
δ ¹⁸ O	86	-0,32	0,25	0,03
δ ² H	62	-7,0	1,8	0,22

Cuadro 4.15. Valores δ²H y δ¹⁸O del H₂O-INGEIS-74.6.2.7. H₂O-INGEIS-8 Precipitación liviana de la Antártida "INGEIS-SLAP" o "PLAN"

Descripción: Precipitación nival obtenida en el sector argentino de la Antártida, Base Marambio. El objetivo era poseer un patrón interno muy empobrecido para aplicar junto con ADOA o ACBA la corrección de Dansgaard (op.cit.). No resultó tan negativa como se esperaba; de todos modos está más disminuida que la mayoría de las aguas que se miden. Los valores se aprecian en el cuadro 4.16.

	n	δ (‰) V-SMOW	σ (‰)	σ/n ^{1/2} (‰)
δ ¹⁸ O	251	-16,56	0,16	0,01
δ ² H	186	-122,5	1,6	0,1

Cuadro 4.16. Valores δ¹⁸O y δ²H del H₂O-INGEIS-84.6.2.8. SO₂-INGEIS-10 Sulfato de bario precipitado de agua de mar

Descripción: Muestra obtenida por precipitación en medio ácido con BaCl₂ en caliente a partir de agua colectada en el Océano Atlántico. Posteriormente fue lavada y secada al vacío y se almacenó en un frasco con tapa esmerilada en cantidad de aproximadamente 2 kg.

Con el fin de transformarlo en SO₂ en la línea de extracción (apartado 4.5.4.) se lo reduce a CdS con la mezcla reductora descrita en el apartado (4.5.4.2.).

A pesar del número de pasos involucrados el patrón demostró su re-

producibilidad, que resultó excelente al ser medido en forma reiterada contra el SO_2 -INGEIS-11.

4.6.2.9. SO_2 -INGEIS-11 Galena de la mina "Vicentito"

Descripción: Galena (PbS) extraída de la mina "Vicentito" de la provincia de Río Negro. El SO_2 obtenido por reacción con V_2O_5 a 1300 K, exhibe los valores presentados en el cuadro 4.17.

	n	δ (‰) CDT	s (‰)	$s/n^{1/2}$ (‰)
^{34}S	17	3,48	0,24	0,06

Cuadro 4.17. Valores $\delta^{34}\text{S}$ del patrón SO_2 -INGEIS-11

De lo expuesto se puede concluir que la reproducibilidad del laboratorio es similar a la informada por otros laboratorios internacionales como el de la OIEA y los datos obtenidos demuestran que una medición simple (6 ciclos de válvula conmutadora) da suficiente precisión para la mayoría de los estudios geológicos e hidrogeológicos. Para el caso de paleotemperaturas las muestras se deben replicar hasta alcanzar errores individuales del orden de 0,1% (al 95% de nivel de confianza).

5. APLICACION AL CONOCIMIENTO DE PROCESOS AMBIENTALES

5.1. Generalidades

Como se ha mencionado en páginas anteriores, en la actualidad hay innumerables trabajos, que aplican técnicas isotópicas al campo de la ciencia y la técnica. En estas páginas se darán a conocer investigaciones realizadas por el autor como aplicación práctica a la Geología (Hidrogeología, Geotermia) preparadas para esta tesis. Por otra parte se presentarán trabajos publicados en colaboración que usan isótopos livianos como indicadores de paleoambientes en Geología y en la determinación de ciclos fotosintéticos en Botánica. Se dará también una introducción a estos temas.

Dado el carácter interdisciplinario de otros trabajos realizados, así como su extensión y el hecho de estar publicados sólo se dará una introducción somera a ellos y la cita bibliográfica correspondiente.

5.2. La Hidrogeología y la Geotermia: Fraccionamiento isotópico conjunto de los isótopos del hidrógeno y oxígeno durante el ciclo hidrológico.

A partir de lo expuesto en los apartados 3.1.2. y 3.3.2. se puede inferir que los procesos de evaporación y condensación producidos en condiciones

de equilibrio isotópico afectan en forma similar al ^2H y ^{18}O , con la diferencia que serán más marcadas para el primero de ellos. Es por esto que ambos exhiben los fenómenos siguientes.

1- Correlación de $\delta^{2\text{H}}$ y $\delta^{18}\text{O}$ con la temperatura durante la precipitación. También lo hacen los valores isotópicos medios mensuales con la temperatura media mensual del aire.

2- Variaciones estacionales: Se observa mayor empobrecimiento en invierno y mayor enriquecimiento en verano.

3- Efectos de altitud, latitud, continentalidad y cantidad por lo que las lluvias están más empobrecidas en ^2H y ^{18}O cuando las precipitaciones:

- a- Se producen a mayores alturas sobre el nivel del mar
- b- Se producen a latitudes más elevadas
- c- Se producen más hacia el interior del continente
- d- Son más abundantes

Los puntos 1 y 3 a y b se explican fundamentalmente por la variación del factor de fraccionamiento líquido-vapor $\alpha_{L,V}$ con la temperatura, ya que la altitud y la latitud se correlacionan con la misma (Majzoub, 1971). Este autor da los siguientes parámetros:

$$10^3 \ln \alpha_{18} = 1,137 (10^6 T^{-2}) - 0,4156 (10^3 T^{-1}) - 2,0087 (^{18}\text{O})$$

$$\text{y } 10^3 \ln \alpha_2 = 24,844 (10^6 T^{-2}) - 76,248 (10^3 T^{-1}) - 76,248 ({}^2\text{H})$$

En cuanto a los puntos 3 b y c, se pueden justificar planteando que la condensación puede ser descrita como un proceso Rayleigh es decir si W^0 es la masa inicial de vapor, W , la actual, $F = W/W^0$, la fracción de vapor remanente, α_{18} el factor de fraccionamiento líquido-vapor del oxígeno-18 y α_2 el correspondiente a deuterio, será:

$$^{18}\text{O}/^{16}\text{O} = (^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_i F^{(\alpha_{18} - 1)}$$

$${}^2\text{H}/^1\text{H} = ({}^2\text{H}/^1\text{H})_i F^{(\alpha_2 - 1)}, \text{ i: denota estado inicial}$$

con lo que la fracción remanente de vapor de la nube quedará más empobrecida con cada precipitación o durante la precipitación dando lugar a lluvias también pobres en isótopos pesados. Para la evaporación de equilibrio las ecuaciones son idénticas pero en lugar de α se usa $\alpha^* = 1/\alpha$.

Si la evaporación desde el agua de mar, por ejemplo, se produjera en condiciones de equilibrio la relación entre $\delta^2\text{H}$ y $\delta^{18}\text{O}$ debería ser

$$\delta^2\text{H} = 8 \delta^{18}\text{O}, \text{ ver apéndice 3.}$$

Sin embargo Craig (1961), Dansgaard (1963) y Yurtsever (1975) hallaron que para lluvias tomadas en todo el mundo se cumple:

$$\delta^2\text{H} = 8 \delta^{18}\text{O} + 10 \text{‰}.$$

Esta ecuación que en un gráfico $\delta^2\text{H}$, $\delta^{18}\text{O}$ define una recta, se denomina recta meteórica.

El llamado "exceso de deuterio", $d = +10 \text{‰}$, se debe a los efectos cinéticos durante la evaporación. De acuerdo a lo visto en el apartado 1.5.2.2. la velocidad media de difusión de las moléculas livianas es mayor, entonces

$$v_{\text{H}_2\text{H}^{18}\text{O}} > v_{\text{H}_2^{18}\text{O}}$$

por lo que hay proporcionalmente más moléculas de deuterio que pasan a la fase vapor produciendo el enriquecimiento adicional que en promedio es de un 10‰.

Albero y Panarello (1981) encontraron para América del Sur la correlación

$$\delta^2\text{H} = (8,3 \pm 0,2) \delta^{18}\text{O} + (11,6 \pm 1,6) \text{‰}.$$

para 14 estaciones; y un coeficiente de correlación, $r = 0,996$.

Mientras que Panarello y Albero (1983) tomando los promedios pesados mensuales durante dos años para la estación de colección de lluvias INGEIS-1, Ciudad Universitaria, encontraron la ecuación:

$$\delta^2\text{H} = (8,3 \pm 0,8) \delta^{18}\text{O} + (10,8 \pm 3,4); \quad r = 0,9$$

El valor de d , refleja entonces el "grado de desequilibrio" del proceso de evaporación, puede variar para aguas meteóricas desde cero o valores menores aún, hasta +22 en lluvias de origen Mediterráneo en el Cercano Oriente (Gat and Carmi, 1970).

Las aguas remanentes en superficie de sistemas sometidos a evaporación intensa como los lagos, diques y embalses quedan marcadas isotópicamente de manera que en su evolución definen rectas con pendientes entre 4 y 6 en el gráfico $\delta^2\text{H}$ vs. $\delta^{18}\text{O}$, como son residuos de evaporación sus excesos de deuterio son cero o negativos.

Debido a los efectos mencionados las aguas que participan del ciclo

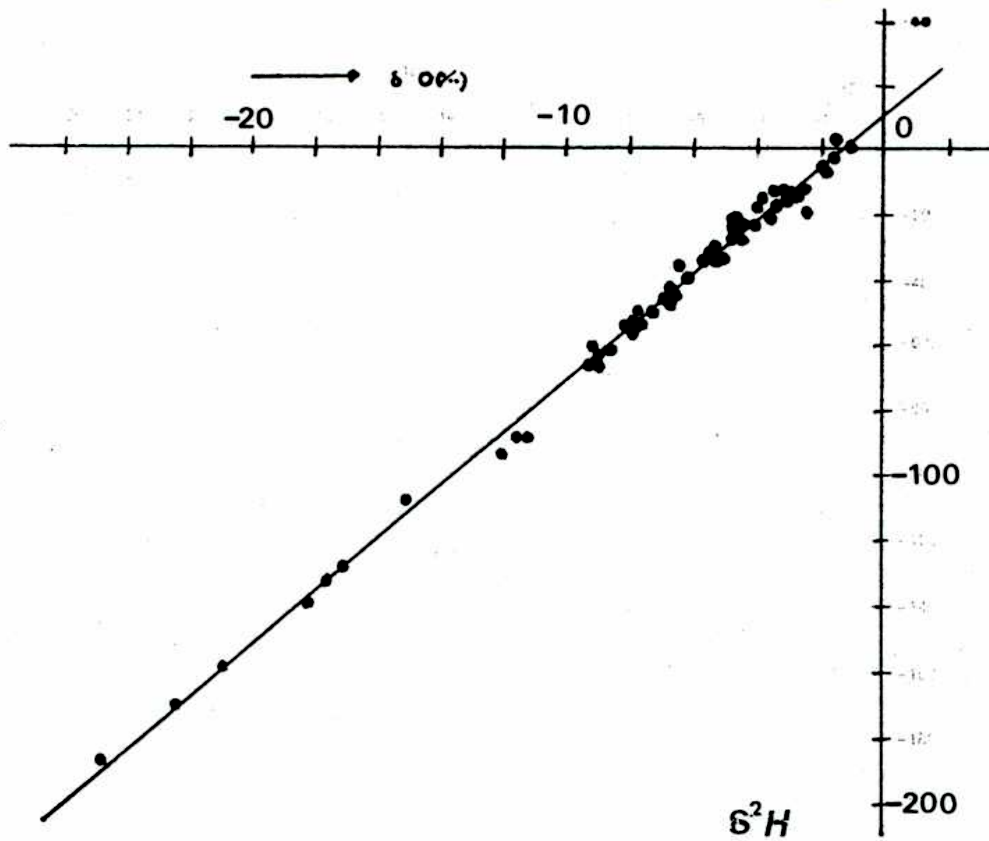


Figura a. Recta meteórica promedio mundial de acuerdo a Craig (1961)

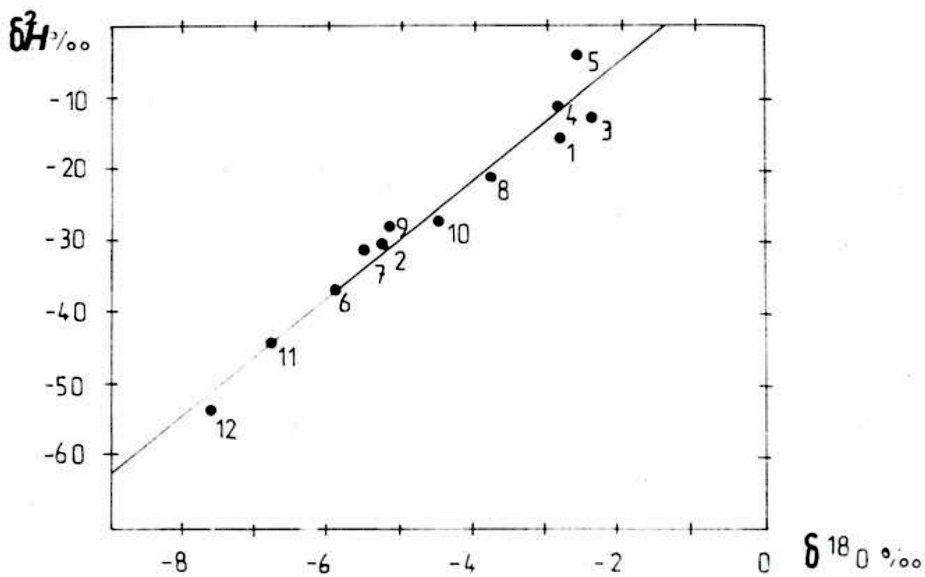


Figura b. Recta meteórica para Sudamérica. No incluye estaciones Antárticas (Albero y Panarello, 1980) $\delta^2H = (8,27 \pm 0,53) \delta^{18}O + (11,66 \pm 2,61)$

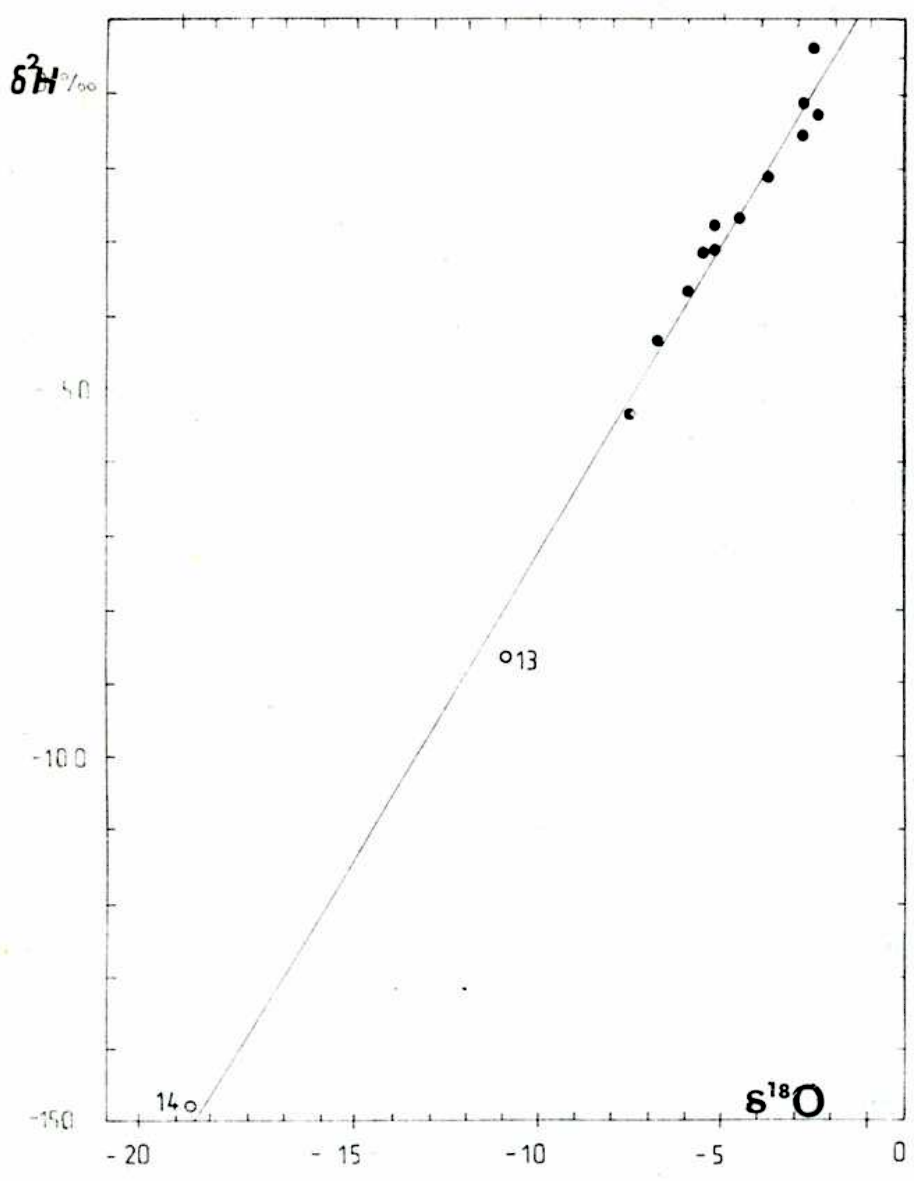


Figura c. Recta meteórica para Sudamérica. Incluye las estaciones Antárticas. Nótese que al agregarlas no se cambian los parámetros de la recta de la regresión:
$$\delta^2\text{H} = (8,32 \pm 0,21) \delta^{18}\text{O} + (11,56 \pm 1,58)$$

hidrológico adquirirán una "marca" característica de acuerdo a su evolución previa. Esto constituye un trazado natural de importancia valiosísima que ha dado nacimiento a la Hidrología Isotópica.

Los trazadores naturales, en los casos donde es posible aplicarlos, presentan grandes ventajas sobre los artificiales entre otras:

1- Desde el punto de vista fluidodinámico son trazadores perfectos ya que están mezclados idealmente y su comportamiento es exactamente igual al resto del fluido por ser el trazador las mismas moléculas de éste.

2- No es necesario agregarlos y no perturban ni contaminan ningún sistema en estudio.

3- Permiten caracterizar sistemas de cientos o miles de kilómetros cuadrados.

Además del ^2H , ^{18}O , estables hay en la naturaleza otros dos isótopos radiactivos el ^3H y el ^{14}C , que unidos al agua como constituyente (^3H) o en las especies disueltas (^{14}C) actúan como "relojes atómicos" y son de importancia fundamental en la definición de parámetros temporales, tales como velocidad de flujo, tiempos de residencia, edad de aguas, etc.

Como se verá más adelante estos trazadores, junto con los datos hidrológicos de base y la hidroquímica pueden resolver interrogantes de gran significación científica y económica.

5.3. El sistema geotermal de Copahue. Estudio isotópico

5.3.1. Antecedentes geológicos

El área de Copahue está ubicado en el sector noroccidental de la provincia del Neuquén, cerca de la frontera con Chile, alrededor de los $37^{\circ}50'$ L.S. y $71^{\circ}05'$ L.O.

La altura del sistema oscila entre 1600 y 2300 m s.n.m. Las condiciones topográficas actuales reflejan un estadio de evolución juvenil del área, las formas del terreno son moderadamente accidentadas.

Se destacan al oeste el volcán Copahue, al este y Norte una escarpa abrupta de 400 m aproximadamente que separa el área del resto de la meseta circundante. La escarpa está disectada por ríos importantes que drenan la depresión Copahue-Caviahue, como el río Agrio y el A° Trolope (mapa 5.1.).

El sistema geotermal ha sido objeto de intensos estudios por el actualmente llamado Ente Provincial de Energía del Neuquén (EPEN), pero aún subsisten algunos interrogantes que se pretende aclarar por medio de las técnicas isotópicas. Entre otros:

- 1- Origen de la recarga y vinculación con el ciclo hidrológico actual
- 2- Comportamiento del reservorio profundo, etc.

5.3.2. Metodología

Para dilucidar estos interrogantes, el autor junto con personal del EPEN tomaron muestras de aguas frías, calientes y condensadas de vapores de pozos y fumarolas, así como gases de reservorio acompañantes para su análisis isotópico y químico (los análisis químicos fueron realizados por el EPEN).

Las muestras, su ubicación y análisis se presentan en el cuadro 5.1.

En el cuadro 5.2. se aprecian los valores $\delta^{13}\text{C}$ del CO_2 que acompaña el vapor en las manifestaciones geotérmicas y en el 5.3. la composición de los gases no condensables, así como la temperatura calculada al aplicar el geotermómetro químico empírico de D'Amore and Panichi (1980).

5.3.3. Discusión de los resultados

La observación del cuadro 5.3. permite apreciar las temperaturas de las fuentes de vapor más importantes. En particular para el pozo geotérmico se calcula una temperatura de reservorio de 475 K, más baja que la del punto de transición del factor de fraccionamiento del sistema ^2H , ^1H en H_2O , "cross over". La temperatura de transición es de 493 K, en ella el factor de fraccionamiento entre el hidrógeno y el deuterio del agua en el pasaje líquido vapor $\alpha_{L,V}$ resulta = 1; por encima de ella es menor (el vapor se enriquece en deuterio) y por debajo es mayor (el vapor se empobrece en deuterio). El ^{18}O no tiene punto de transición por lo que su $\alpha_{L,V}^{18}$ es siempre mayor que la unidad. Como la pendiente de las rectas en el diagrama $\delta^2\text{H}$ y $\delta^{18}\text{O}$ son función de ambos factores de fraccionamiento, las rectas de evaporación en equilibrio tendrán pendientes positivas, cero o negativas según el proceso se produzca debajo, a o sobre 493 K.

En la figura 5.2., se ha graficado $\delta^2\text{H}$ vs. $\delta^{18}\text{O}$. La recta trazada $\delta^2\text{H} = 8 \delta^{18}\text{O} + 10\text{‰}$, es la recta meteórica promedio mundial (apart.5.2.).

Se observa que los manantiales de agua fría, así como las aguas calientes se ubican sobre la misma y contienen cantidades variables de tritio ⁽¹⁾ que las vincula con el ciclo hidrológico actual, ya que el período de semidesintegración del ^3H es de poco más que 12 años. Los vapores por su parte, se encuentran por debajo de la recta meteórica y no contienen tritio, lo que de-

(1) Los niveles de tritio fueron medidos por espectrometría de centelleo líquido sobre muestras previamente enriquecidas por electrólisis en el INGEIS (Albero, 1980).

nota que han sido recargados por lo menos 50 años atrás. De esta manera se pueden reconocer 2 reservorios, uno superficial de agua caliente, de recarga directa y actual y otro mucho más profundo. La fuente de recarga para ambos reservorios sería la misma, corresponde a la intersección de la línea punteada con la recta meteórica. La composición isotópica de las aguas de la recarga sugieren que esta se encuentra por sobre los 2000 m s.n.m. como puede ser la zona del Horst Termas de Copahue fundamentalmente en el "anfiteatro".

5.3.4. Modelo isotópico del reservorio

El pozo geotérmico había sido muestreado con anterioridad, en 1982. Los valores obtenidos en ese momento y en la actualidad son:

FECHA	$\delta^{18}O$	δ^2H	REL Gas/vapor $\times 10^2$
Febrero de 1982	-10,5	-84,0	3,37
Febrero de 1985	- 9,6	-82,7	2,25

El valor que presentaba el pozo en 1982 era similar al de las manifestaciones naturales actuales. El valor actual es luego de 3 años de descarga libre a la atmósfera.

Las evidencias físicas, como el descenso de la relación gas/vapor e isotópicas permiten plantear la evolución siguiente (figura 5.3.).

- a- Recarga inicial con agua meteórica de composición l_0 .
- b- Calentamiento en contacto con la roca y corrimiento en ^{18}O a l_s
- c- Evaporación parcial, de l_s a una temperatura de ca. 500 K, dando un vapor v_1 y un líquido remanente l_1
- d- Mezcla de l con l_0 (recarga) para dar l_{10}
- e- Calentamiento y corrimiento en ^{18}O de l_{10} a l_{10s}
- f- Vaporización parcial a partir de l_{10s} para dar el vapor v_2 (más enriquecido) y el líquido hipotético l_2
- g- Etcétera.

La muestra COPA-1, "Las Maquinitas", se presenta como un caso singular dentro de las manifestaciones naturales muestreadas, ya que sus gases no condensables serían predominantemente magmáticos. El CO_2 exhibe un valor $\delta^{13}C = -6,8\%$, PDB, característico de las carbonáticas primarias (Craig, 1953; Allard, et al., 1977). Este hecho, sumado a la alta relación gas/vapor y a otras evidencias geofísicas

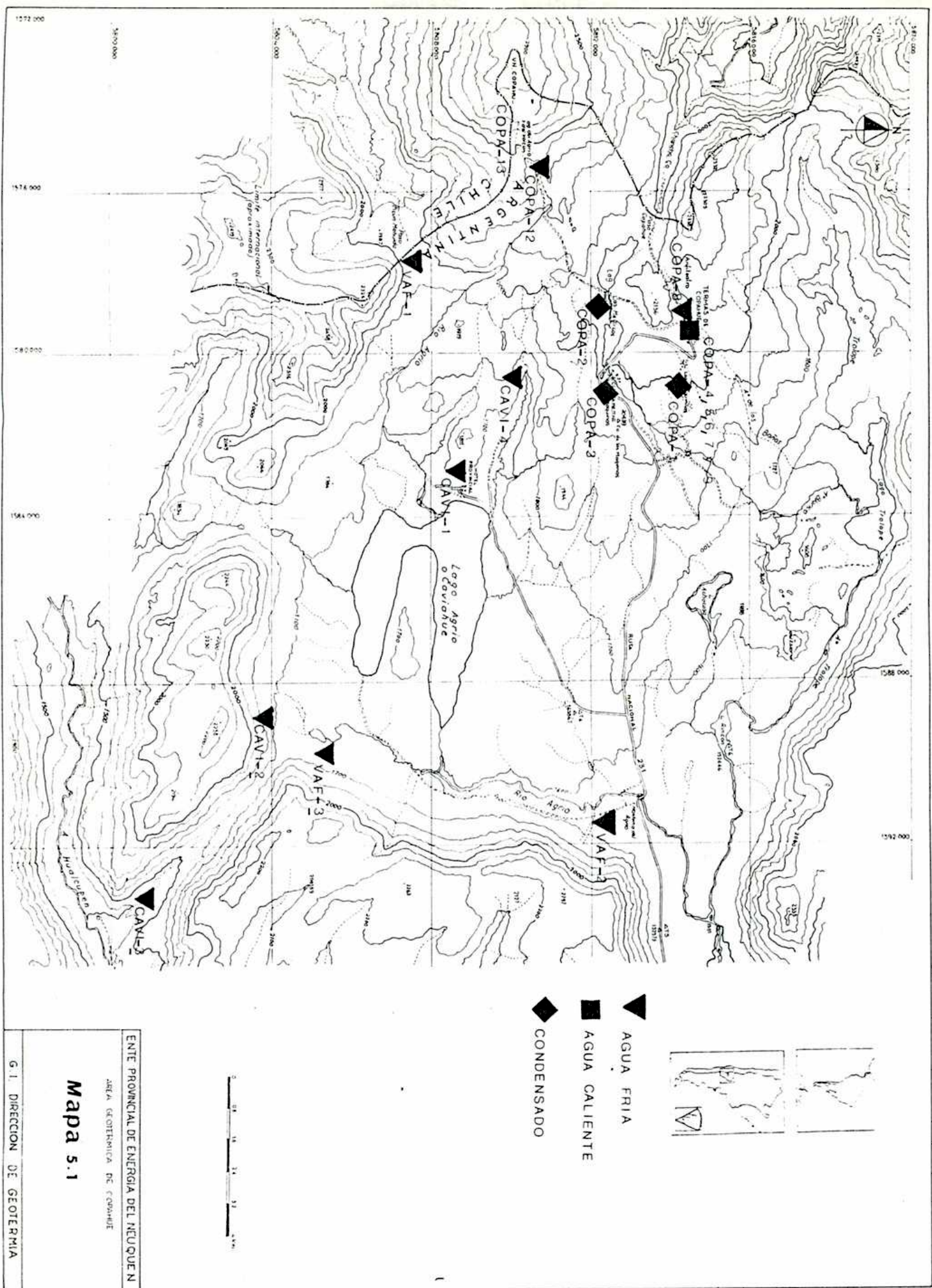


Figura 5.1. Mapa de muestreo y área de trabajo en Copahue-Caviahue.

Muestra N°	Localidad	Colec. T° °C	Tipo	Alt. m	$\delta^{18}O$ ‰	δ^2H ‰	3H U.T.	pH	HCO_3^- mg/L	Cl^- mg/L	SO_4^{2-} mg/L	Ca^{2+} mg/L	Mg^{2+} mg/L	Fe mg/L	SiO_2 mg/L	Na^+ mg/L	K^+ mg/L
OPA-1	A las Maquinitas	130	vapor		-10,8	-84,2	0,8 ± 0,7										
OPA-2	A Pozo Copahue-1	140	vapor	2000	-9,6	-82,7	0,6 ± 0,7										
OPA-3	A Las Máquinas	85	vapor		-10,6	-85,1	0,0 ± 0,6										
OPA-4	Ferruginosa	51	líquido	2020	-11,9	-84,7	1,7 ± 0,7	5,9	489	3	19	59	29	0,1	90	53	23
OPA-5	Sulfurosa	61	"	2020	-11,9	-84,2	2,5 ± 0,7	6,6	474	2	13	51	30	0,10	90	53	23
OPA-6	del Mate	51,5	"	2020	-11,9	-84,3	--	5,5	282	< 1	23	39	13	0,18	100	38	19
OPA-7	de Vichy	34	"	2010	-12,0	-84,3	3,3 ± 0,7	5,5	287	2	12	61	9,5	0,1	80	19	6,2
OPA-8	Arroyo Los Baños	-	"	2040	-11,6	-83,3	2,4 ± 0,7	6,9	286	2	12	52	20	0,28	71	24	7,5
OPA-9	Dr. Pesqueira	26	"	-	-12,2	-83,3	--	6,3	276	3	-	53	20	0,28	80		
OPA-12	Manant.sobre el Volcán	-	líquido	2010	-11,9	-84,6	3,6 ± 0,7										
OPA-13	Volcán, lago	30	"		-3,7	-	0,9 ± 0,7										
OPA-20	Copahue, fumarola		vapor		-12,8	-90,2	--										
AVI-1	Caviahue, red	13	"		-11,5	-81,7	3,9 ± 0,4										
AVI-2	Manantial	7	"		-13,5	-97,2	1,8 ± 0,4	6,2									
AVI-3	Manantial	10	"	1424	-12,9	-92,5	4,5 ± 0,4	6,6									
AVI-4	Cascada Escondida	12	"	1620	-11,3	-81,9	3,6 ± 0,5	6,8	21	< 1	13	2,9	2,4	-	12	2,9	0,8
AF-1	Manantial	8	"		-12,5	-90,1	4,8 ± 0,7										
AF-2	Manantial	10	"	1670	-12,9	-93,5	3,2 ± 0,7	7,4	42	< 1	5	3,3	1,2	0,25	20	5,3	1,7
AF-3	Manantial	11	"	1674	-13,6	-94,5	1,8 ± 0,7	7,1	30	< 1	5	1,8	0,9	0,1	20	3,6	1,7

Cuadro 5.1. Valores isotópicos y análisis químicos de las muestras analizadas

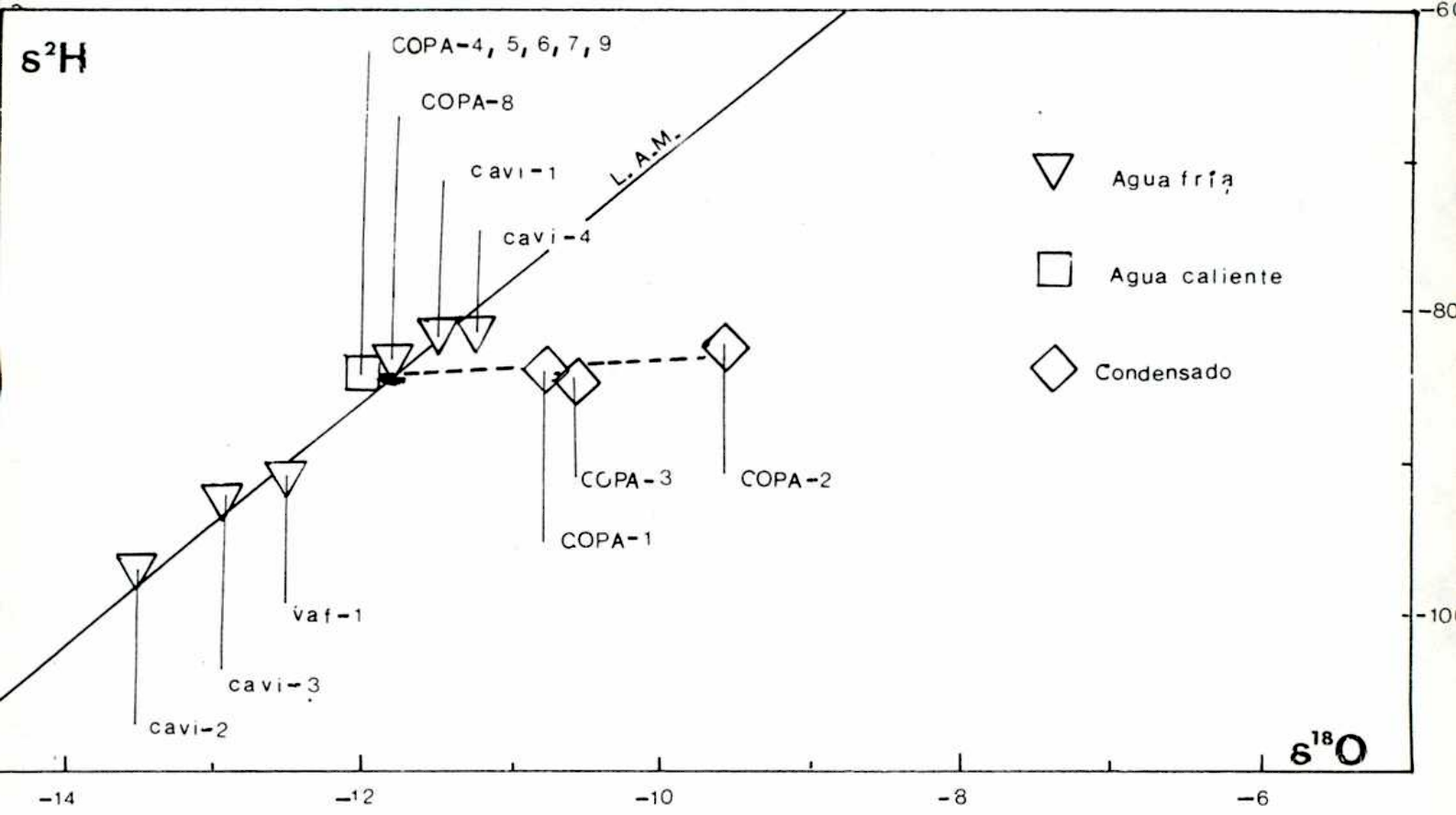


Figura 5.2. Valores isotópicos $\delta^2\text{H}$ vs. $\delta^{18}\text{O}$ para las muestras analizadas en Copahue-Caviahue

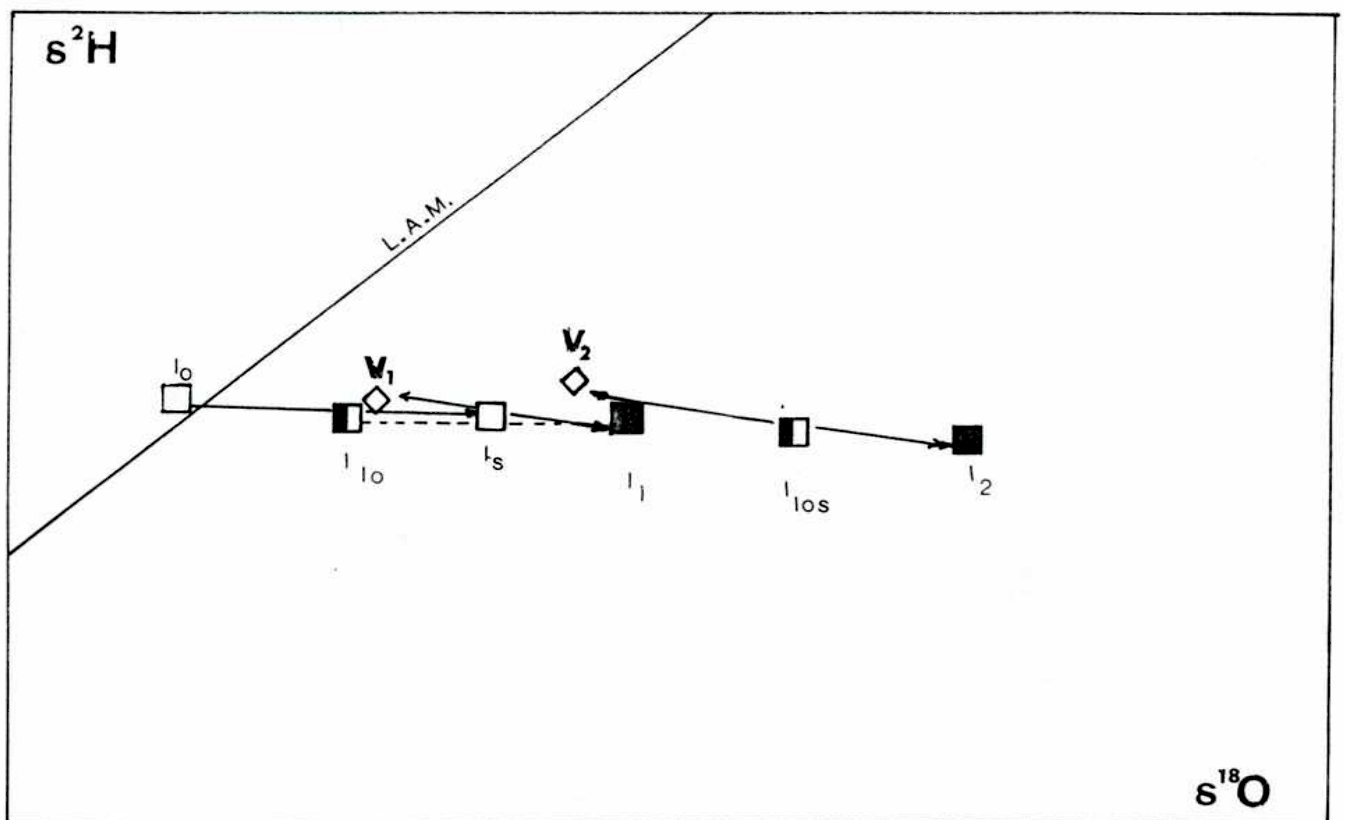


Figura 5.3. Modelo de funcionamiento del pozo geotérmico Copahue-1

hace presumir la existencia de un conducto fumarolizado de alimentación volcánica terciaria.

N°	Lugar	Gas	$\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$	$\delta^{18}\text{O}_{\text{V-SMOW}}$
COPA-1 D	Las Maquinitas	CO ₂	-6,8	25,2
COPA-2 D	Pozo Copahue-1	CO ₂	-10,9	26,6
COPA-3 D	Las Máquinas	CO ₂	-10,7	28,9

Cuadro 5.2. Valores de $\delta^{13}\text{C}$ del CO₂ del pozo COP-1 y de otras manifestaciones de vapor y gases.

N°	Lugar	H ₂ S	CO ₂	N ₂	Ar	H ₂	CH ₄	O ₂	T (K)
COPA-11	Copahue	0,53	72,83	18,14	0,18	4,46	3,85	0,0	487
COPA-22	Las Máquinas	0,72	76,00	19,78	1,02	1,29	1,18	0,0	495
COPA-21	Las Maquinitas	0,72	62,90	18,65	0,06	9,55	8,11	0,0	500
COPA-23	Pozo Copahue-1	0,31	68,76	18,91	0,19	5,98	5,88	0,0	475

Cuadro 5.3. Composición química corregida por aire expresada como % en volumen y temperatura del reservorio estimada por el geotermómetro químico de D'Amore y Panichi (1980).

5.4. Modelo de funcionamiento del pozo termal Pedro Luro-1, partido de Villarino, provincia de Buenos Aires, en base al fraccionamiento isotópico y datos químicos

5.4.1. Antecedentes

En la zona sudoeste de la provincia de Buenos Aires, al sur de las Sierras Australes en una faja hasta el océano, existe un acuífero de características mesotermiales a una profundidad promedio de 800 m. Este posee cualidades tales como la buena calidad de sus aguas, el gran caudal de surgencia y la temperatura, entre 30 y 70 °C que lo transforman en el más importante del sur de la provincia de Buenos Aires.

Bonorino y Panarello (1984) lo estudiaron usando por primera vez isótopos estables del oxígeno (^{18}O) y han concluido que su recarga se ha producido en las Sierras Australes hace aproximadamente $11 \cdot 10^3$ años.

En la figura 5.4. se pueden observar en un gráfico $\delta^2\text{H}$, $\delta^{18}\text{O}$ los valores recientemente medidos del acuífero profundo y aguas superficiales en la zona de recarga. El desplazamiento de las aguas del acuífero profundo hacia valores más negativos sobre la recta meteórica es debido a las condiciones climáticas más frías que prevalecieron en el momento de la recarga (era pluvio-glacial). Las aguas actuales en la zona de recarga, sugieren un aumento en la temperatura de alrededor de 5°C , respecto de las que recargaron los elementos de volumen muestreados en el acuífero profundo.

Hacia el sur de Bahía Blanca, en el partido de Villarino, se explotan con fines de balneoterapia una serie de pozos muy salinos y de temperatura elevada (67°C) que se encuentran en parte en las mismas formaciones geológicas que el acuífero de Bahía Blanca. La termalidad de estos pozos se explica, como en el resto del acuífero por la circulación profunda de las aguas a través de planos de falla (Bonorino y Carrica, 1985), pero no se tiene un modelo para justificar sus valores isotópicos y su salinidad de 127 g.L^{-1} .

5.4.2. Modelo de origen propuesto

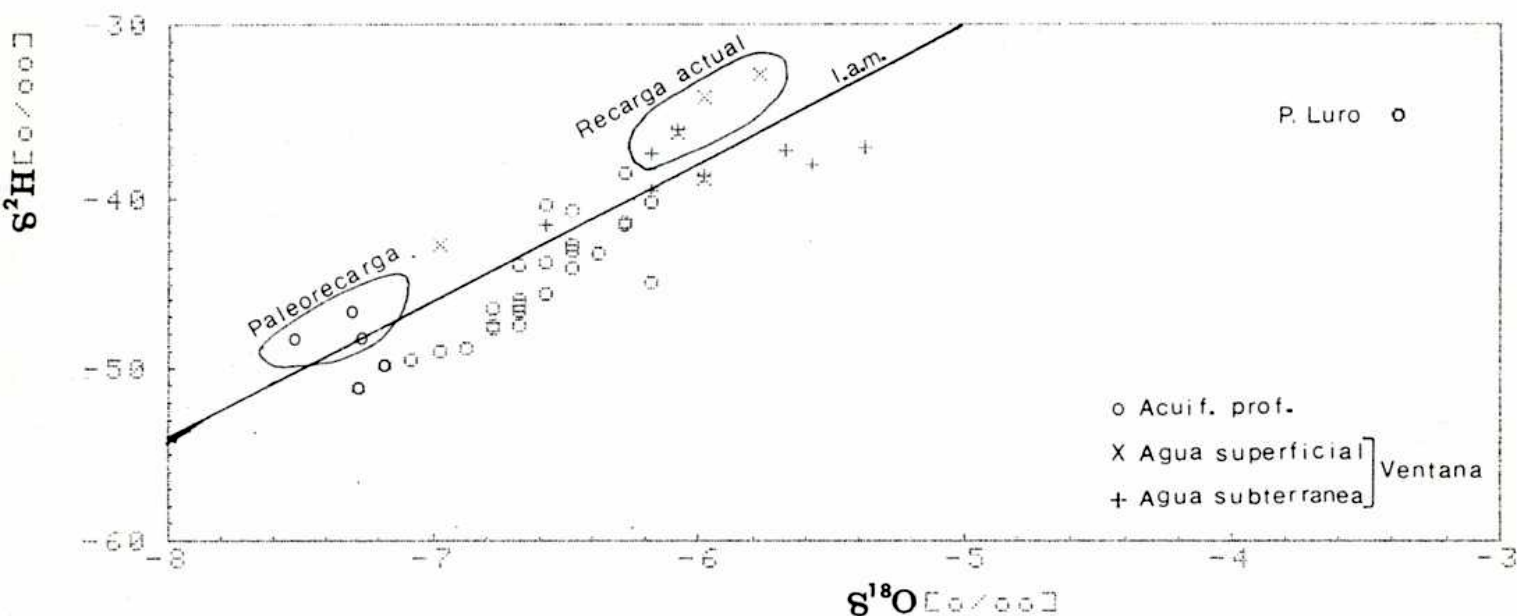


Figura 5.4. Aguas superficiales y subterráneas de la cuenca de Bahía Blanca

Como se puede observar en la figura 5.5., las aguas del pozo mues-

treado (Pedro Luro-1) corresponden a una mezcla de aguas del tipo de las encontradas en el acuífero de Bahía Blanca con aguas de formación hipersalinas.

En el pasado geológico, la formación que porta ahora el pozo Pedro Luro-1 (Formación Elvira) era invadida por el mar durante transgresiones, al retirarse dejaba una laguna litoral costera (albufera). Estas aguas luego se evaporaban totalmente dejando un residuo salino, fundamentalmente NaCl, importante. El mar volvía a ingresar y se repetía el ciclo. Como resultado de la reiteración de estos ciclos, se produjo una alta concentración de sales, junto con sedimentos acuíferos que finalmente fueron sepultados por capas sedimentarias impermeables. El agua, altamente evaporada que se hallaba en los sedimentos constituye actualmente las aguas formacionales.

Posteriormente se produce el arribo a la formación de las aguas recargadas en Sierras Australes tras milenios de recorrido. Dichas aguas comienzan a desplazar a las aguas formacionales con lo que se produce la mezcla que se observa hoy en el pozo Pedro Luro-1.

De los parámetros estimados en el gráfico de la figura 5.5. se puede establecer por la "regla de la palanca" una proporción de mezcla de 1 : 3,6 para el presente.

Debido a la baja velocidad del frente de agua dulce en el acuífero, no se esperan cambios en miles de años (a menos que las condiciones se modifiquen por la explotación); en el futuro, si el modelo se cumple, el punto correspondiente al pozo Pedro Luro-1 se irá desplazando hacia los valores del acuífero de Bahía Blanca en contenido isotópico y salinidad.

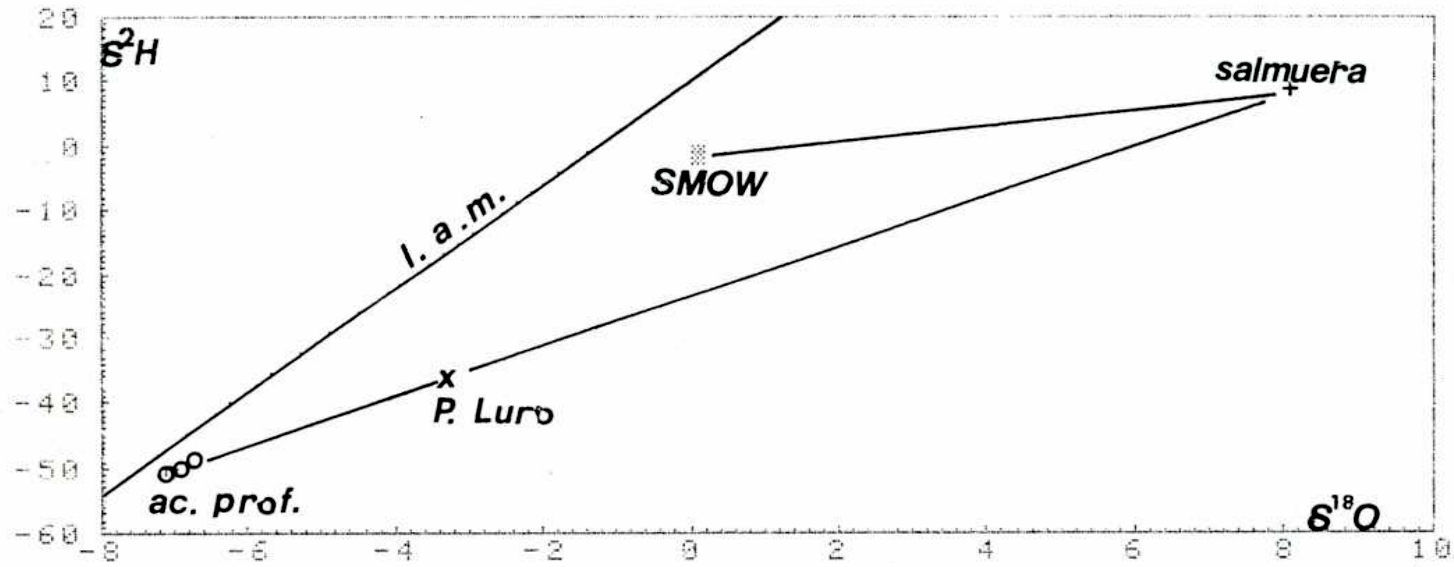


Figura 5.5. Modelo de mezcla de aguas formacionales y dulces en el pozo Pedro Luro-1

5.5. Paleoambientes de formación de rocas y procesos metamórficos en Geología interpretados como variaciones en la concentración de isótopos del carbono y oxígeno

Los isótopos estables se han aplicado a la resolución de problemas de paleoambientes como una herramienta auxiliar a los métodos clásicos, los que a menudo se ven limitados cuando la antigüedad del material y los procesos postdeposicionales hacen desaparecer las evidencias.

La gran utilidad de los isótopos estables como indicadores paleoambientales se debe fundamentalmente al carácter conservativo de los mismos que permanecen inalterados con el paso del tiempo y han servido como "fósiles guía" cuando los verdaderos fósiles desaparecieron por efecto de la erosión, catclismos u otros sucesos durante los millones de años involucrados.

Por otra parte las características del ambiente original de deposición se ven reflejadas en la composición isotópica de los elementos livianos condicionada fundamentalmente por la presión y la temperatura características del ambiente de formación. Además, se pueden inferir cuando han ocurrido cambios postdeposicionales o metamorfismo a partir precisamente de las distintas maneras que el fraccionamiento actúa sobre los isótopos de diferentes elementos sobre una misma roca v. gr. el oxígeno y el carbono en los carbonatos. A continuación se presenta un ejemplo extraído y adaptado del trabajo publicado por Linares et al., (1982) sobre el origen de las calizas que afloran en las sierras de Pie de Palo y Zonda en San Juan.

5.5.1. El problema:

A ambos lados del valle de Tulum en el sudoeste de la provincia de San Juan se levantan al oeste, la Sierra Chica de Zonda y al este la Sierra de Pie de Palo.

El objetivo de este trabajo es dilucidar el origen de las calizas, que cubren el flanco occidental de la Sierra de Pie de Palo (SPP), dichos carbonatos no son portadores de fósiles ni otra evidencia geológica que aclare su origen y su edad. Por otra parte en el lado oriental de la Sierra Chica de Zonda (SZ), aparecen también calizas, pero de origen netamente marino, por los fósiles que contienen y de edad Cambro-Ordovícica.

En la SPP hay fundamentalmente 3 clases de calizas

a- Las calizas cristalinas intercaladas en el basamento metamórfico (Precámbrico) (C.C.).

Las que cubren el flanco occidental que se pueden clasificar en:

b- Calizas alteradas (de bajo grado de metamorfismo) (c.p.a.)

c- Calizas y dolomías sedimentarias (cP) de origen y edad desconocidos, que constituyen el objetivo de esta investigación.

Por su parte en la SZ se encuentran las calizas mencionadas (cZ) de origen netamente marino.

5.5.2. Resultados

Luego de efectuar los análisis isotópicos para la determinación del $\delta^{13}\text{C}$ y $\delta^{18}\text{O}$, con el fin de correlacionar composiciones o bien definir orígenes, se presentan los resultados en forma de gráfico $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$ en la figura 5.6. a y b.

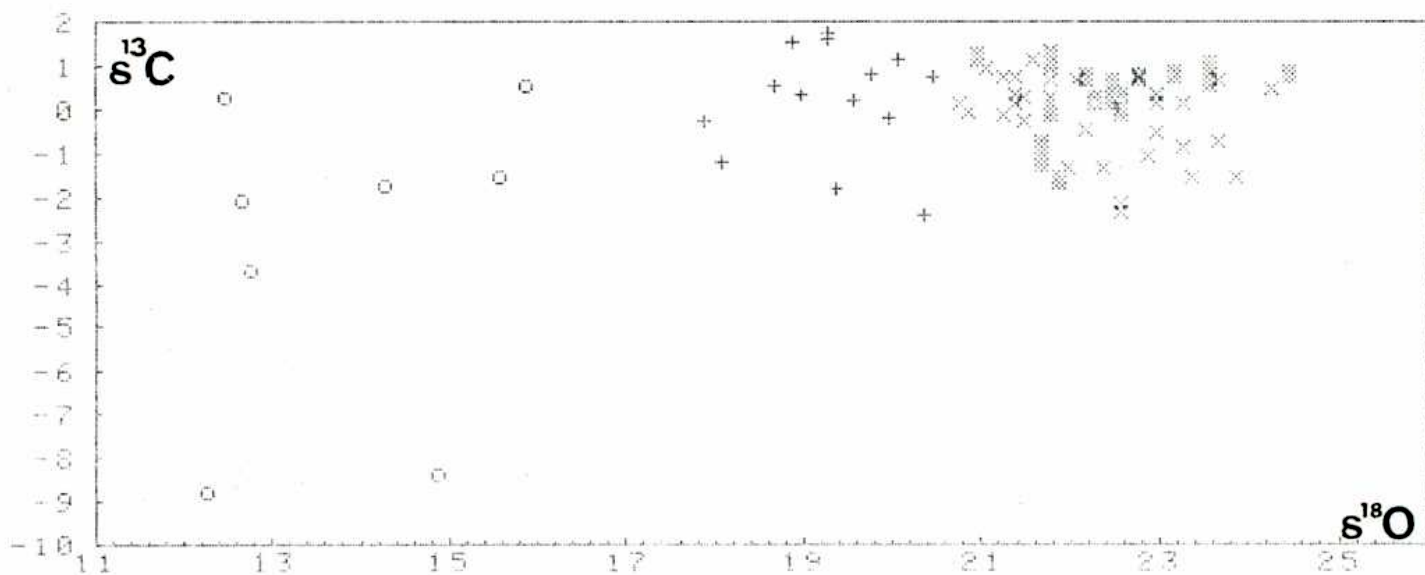


Figura 5.6.a. Valores $\delta^{13}\text{C}$ y $\delta^{18}\text{O}$ de todas las muestras analizadas

- o : Calizas Cristalinas (c.c.)
- + : Calizas Pie de Palo alteradas (c.p.a.)
- x : Calizas Pie de Palo Sedimentarias (cP)
- # : Calizas Zonda (cZ)

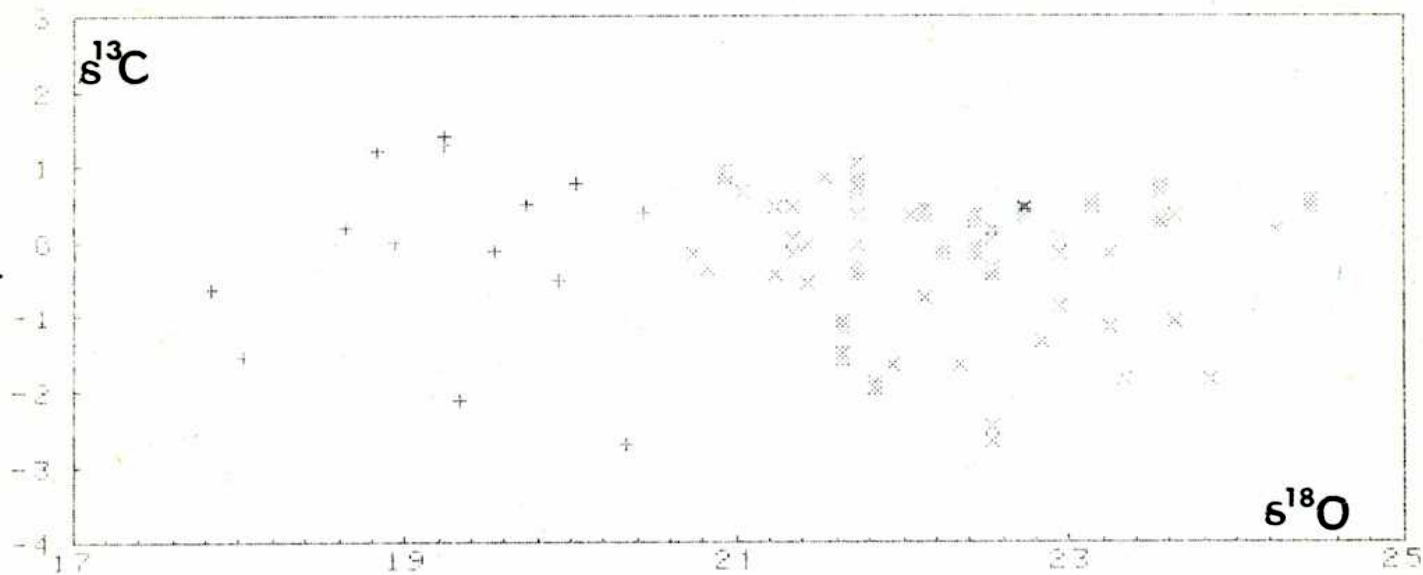
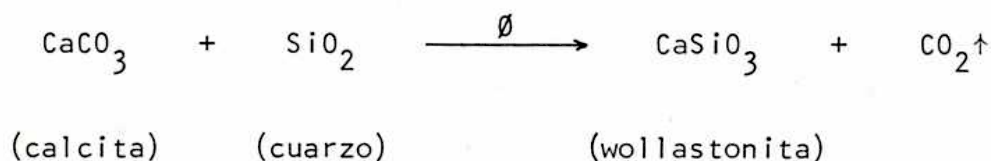


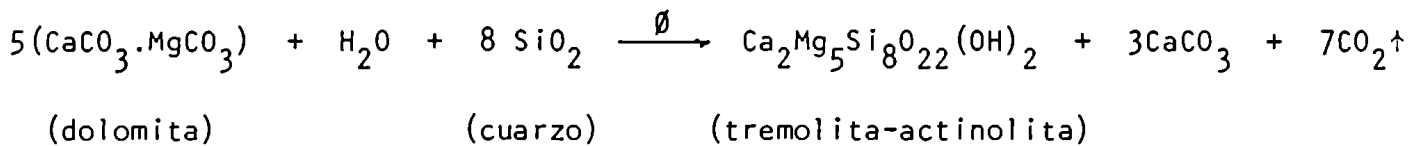
Figura 5.6.b. Ampliación de 5.6.a. mostrando detalles de las cZ, c.p.a. y cP.

5.5.3. Discusión

En el gráfico 5.6.a. se pueden distinguir 3 grupos con claridad: El primero formado por las calizas cristalinas, empobrecidas en ^{18}O y a veces en ^{13}C . Con valores intermedios las calizas de Pie de Palo poco alteradas y constituyendo una unidad indistinguible las calizas de Zonda y las sedimentarias de Pie de Palo.

El empobrecimiento de las metamórficas se debe entre otros procesos a la interacción en caliente con aguas meteóricas y a la pérdida de CO_2 , que en algunos casos también produjo el descenso de la relación $^{13}C/^{12}C$, en reacciones de descarbonatación como las siguientes:





El CO_2 producido en estas reacciones está enriquecido hasta en un 5% en ^{13}C y ^{18}O y deja por lo tanto empobrecido al sustrato sólido. Como prueba de la ocurrencia de las reacciones mencionadas, el análisis por difracción de rayos-X de algunas calizas metamórficas señaló restos de wollastonita.

El gráfico 6.1.b. señala en detalle las calizas poco alteradas y las sedimentarias. El grupo de las sedimentarias formado por las cP y las cZ no es distinguible como lo señalan los parámetros estadísticos del cuadro 5.4.

	$\delta^{13}\text{C}$ (‰, PDB) \pm s	$\delta^{18}\text{O}$ (‰, V-SMOW) \pm s
Calizas Zonda	0,95 \pm 0,06	22,4 \pm 0,9
Calizas Pie de Palo no alteradas	0,92 \pm 0,03	22,2 \pm 0,9

Cuadro 5.4. Comparación de los valores promedios de $\delta^{18}\text{O}$ y $\delta^{13}\text{C}$ de las cZ y las cP.

5.5.4. Conclusiones

Se puede concluir que las cZ y cP coinciden tanto en $\delta^{13}\text{C}$ como en $\delta^{18}\text{O}$ y en el intervalo de variación. Dado que estos valores están determinados por las condiciones del ambiente de depositación, no es arriesgado asignar a ambos grupos de calizas el mismo origen. Las calizas Zonda, reconocidamente marinas habrían conservado sus fósiles, las de Pie de Palo no, pero la marca isotópica permaneció inalterada en ambas.

El valor promedio de ^{18}O de las calizas de Pie de Palo sedimentarias se compara con los estadísticos presentados por Keith and Weber (1964) para carbonatos marinos y de agua dulce de diversos períodos geológicos. El guarismo hallado aquí es intermedio a los señalados para los períodos Cámbrico y Ordovícico, por lo que a falta de mejor información se puede ubicar temporalmente a estas calizas en el Cambro-Ordovícico.

5.6. Aplicaciones a la Botánica

Determinación de ciclos fotosintéticos mediante la relación $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ del material foliar. (Recopilado de Panarello y Sánchez, 1985).

5.6.1. Introducción

La determinación de los caminos metabólicos seguidos durante la fotosíntesis es de importancia primordial en la fisiología vegetal.

Existen dos formas fundamentales de asimilar el CO_2 para su incorporación a la planta en forma de materia orgánica compleja: él cuya única etapa es el conocido ciclo de Calvin-Benson (plantas C-3) y aquel que adiciona a éste una etapa (figura 5.7.) fijando antes el CO_2 en intermediarios de 4 átomos de carbono, conocido como ciclo de Hatch-Slack (plantas C-4) y una anatomía característica denominada Kranz.

Actualmente hay 3 métodos para la determinación de los diferentes caminos metabólicos:

- 1- Observación de la venación foliar por transparencia
- 2- Estudio de la estructura anatómico-foliar
- 3- Determinación de la relación isotópica $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$

Este último método es el más conveniente, pues se necesitan cantidades muy pequeñas de tejido vegetal (3-5 mg), los datos son precisos y objetivos y no es necesario que el material sea activo (fresco), por lo que se pueden emplear materiales de herbario. Se basa en la gran diferencia exhibida entre las plantas C-3 y C-4 en el $\delta^{13}\text{C}$, producida durante la asimilación del CO_2 . En la figura 5.8. se puede apreciar esa diferencia, se han agregado otros materiales como referencia.

En esta investigación se trata de confirmar el síndrome de Kranz, ya establecido por los métodos 1 y 2 mediante el análisis isotópico en Eragrostideae (Chloridoideae, Poaceae) de la flora argentina.

5.6.2. Resultados y discusión

En el cuadro 5.4. se presentan los valores obtenidos sobre las 29 muestras analizadas y en la figura 5.9. se los grafica en forma de histograma.

Los parámetros estadísticos, media y dispersión obtenidos de las muestras son:

$$\delta^{13}\text{C} = -12.2 \text{ ‰} , \text{ PDB}$$

$$s = 0,7 \text{ ‰}$$

Por comparación de las figuras 5.8. y 5.9. se puede establecer que los valores $\delta^{13}\text{C}$ hallados en Eragrostideae, se superponen con el intervalo previsto de las plantas C-4 y se hallan muy alejados de las C-3.

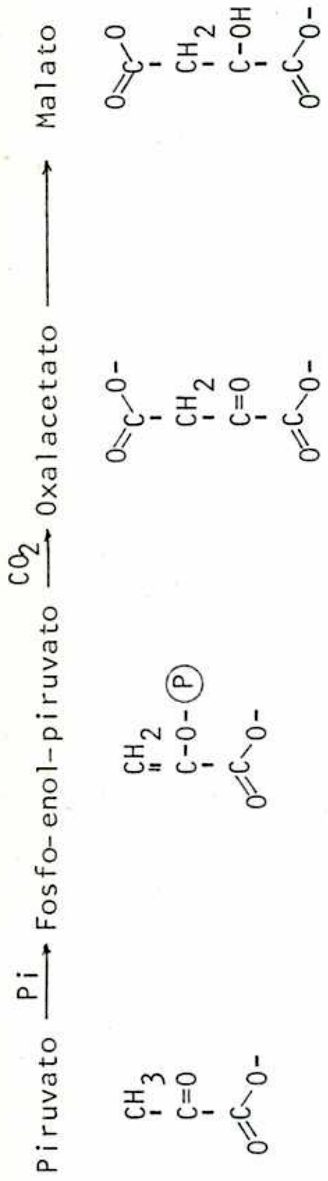


Figura 5.7. Ciclos C-3 y C-4

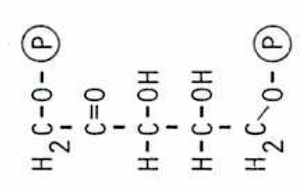
Piruvato $\xrightarrow{\text{traslocación}} \text{Malato}$

CO_2

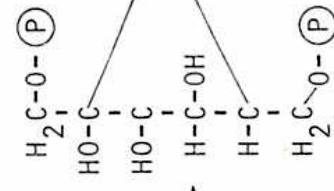
Ac. Fosfoglicérico $\xrightarrow{\text{CO}_2}$ Ac. Difosfoglicérico $\xrightarrow{\text{CO}_2}$ Fosfogliceraldehido $\xrightarrow{\text{CO}_2}$ Dihidroxiacetona-Fosfato



H_2O $\xrightarrow{\text{CO}_2}$



Fosforilación



Grasas
Aminoácidos

Ribulosa di-Fosfato

Ribulosa-5 P

Fructosa di-Fosfato

Fructosa 6-Fosfato

Glúcidos

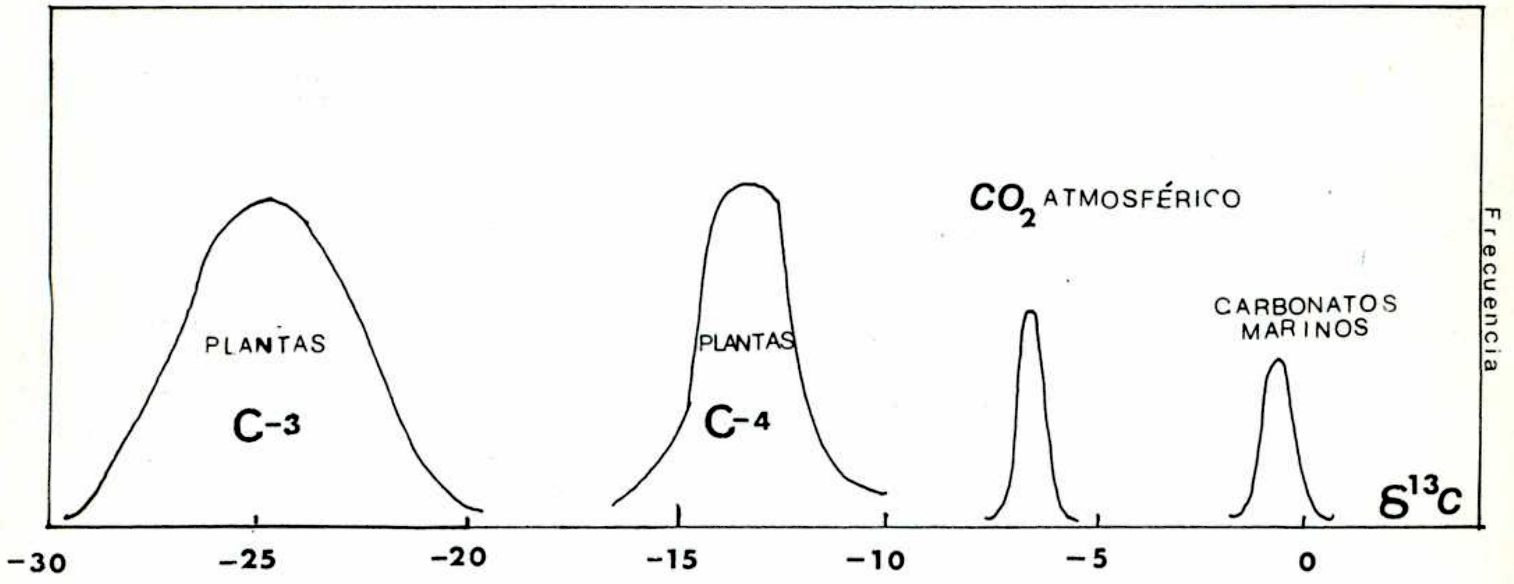


Figura 5.8. Distribuciones $\delta^{13}\text{C}$ de las plantas C-3 y C-4 y otros materiales de referencia.

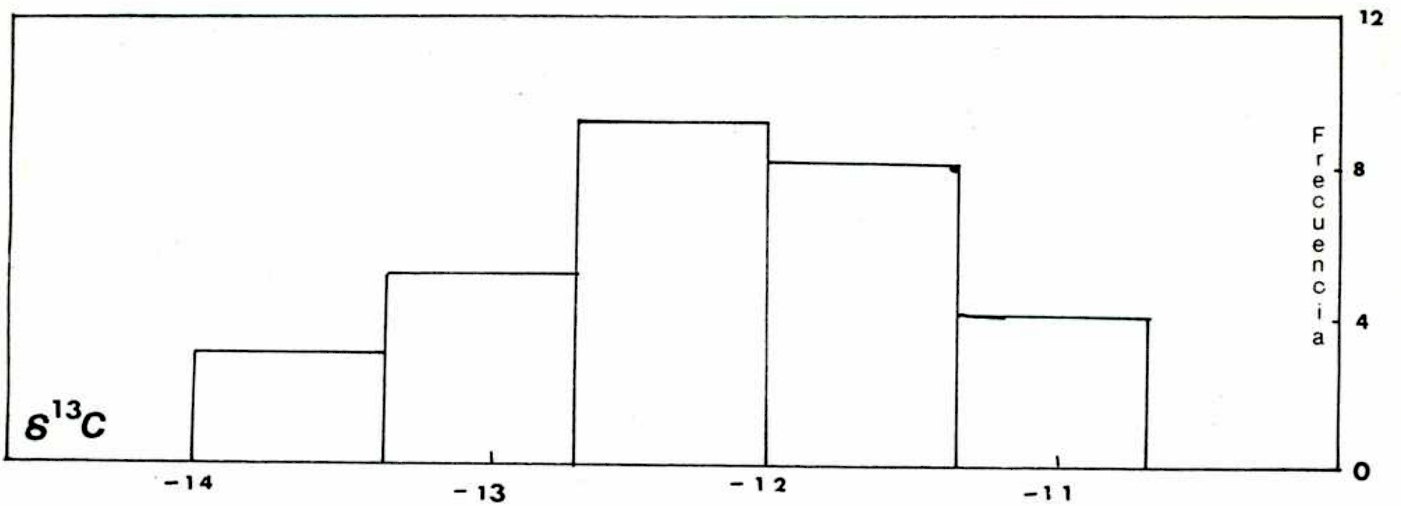


Figura 5.9. Distribución del $\delta^{13}\text{C}$ en Eragrostideae.

Species	$\delta^{13}C\%$	Anatomía Kranz de la hoja	Especimen de Voucher
<i>Blepharidachne benthaniiana</i> (S. Watson) Hackel	10.9	Brown, 1958; Cáceres, 1950,51; Metcalfe, 1960; Sanchez, 1983a	Soriano 1056 (BAB)
" <i>bigelovii</i> (S. Watson) Hackel	13.2	Brown, 1977; Sanchez, 1983a	J. and Ch. Reeder 5833 (US)
" <i>hitchcockii</i> Lahitte	11.3	Sanchez, 1983a	Castellanos s.n. (BA 33421)
" <i>kingii</i> (S. Watson) Hackel	-12.5	Sanchez, 1983a	J. and Ch. Reeder 5292 (US)
<i>Dactyloctenium aegyptium</i> (L.) K. Richt.	-12.7	Brown, 1977; Metcalfe, 1960; Sanchez, 1974	Cabrera <i>et al.</i> 27474 (BAA)
<i>Dasydrochloa pulchella</i> (H.B.K.) Willd. ex Rydberg	12.3	Brown, 1977; Sanchez, 1979a, 1983b	J. Beatley 4886 (US)
<i>Diandrochloa glomerata</i> (Walter) Burkart	-11.6	Sanchez, 1978	Ilauman s.n. (BA 38750)
<i>Eileusine indica</i> (L.) Gaertner	-11.8	Brown, 1958, 1977; Sanchez, 1974	W. Partridge s.n. (BA 60697)
" <i>tristachya</i> (Lam.) Lam.	-11.6	Sanchez, 1974	W. Partridge s.n. (BA 59838)
<i>Erioneuron avenaceum</i> var. <i>kurtzianum</i> (L.R. Parodi) Anton	-13.0	Sanchez, 1979a	Kurtz 9850 (BAA)
" " var. <i>longiglume</i> (L.R. Parodi) Anton	-11.7	Sanchez, 1979a	A.T. Hunziker 2636 (BA)
" " var. <i>pygmaeum</i> (Hackel) Anton	-11.8	Sanchez, 1979a	Castellanos s.n. (BA 19995)
" <i>pilosum</i> var. <i>aristigulumis</i> (Caro) Sanchez	-11.7	Sanchez, 1979a	Covas 2071 (SI)
" " var. <i>longearistatum</i> (Kurtz) Anton	-12.6	Sanchez, 1979a	Castellanos s.n. (BA 28/58)
" " var. <i>mendocinum</i> (L.R. Parodi) Nicora	-11.6	Sanchez, 1979a	Perez-Moreau s.n. (BA 12497)
" " var. <i>parodianum</i> Sanchez	-13.5	Sanchez, 1979a	Sánchez & Arriaga 1219 (BA)
" " var. <i>pilosum</i> (Buckl.) Nash	-12.3	Brown, 1977; Sanchez, 1979a; Smith & Brown, 1973	G. Fisher 43041 (BA)
<i>Gouinia latifolia</i> (Griseb.) Vasey	-12.0	Sanchez, 1975	Castellanos s.n. (BA 24/1471)
" <i>paraguayensis</i> (Kuntze) Parodi	-12.4	Sanchez, 1975	Castellanos s.n. (BA 10231)
<i>Munroa andina</i> Phil.	-11.3	Sanchez, 1984	De la Sota 224 (LIL)
" <i>argentina</i> Griseb.	-12.6	Sanchez, 1984	J.H. Hunziker & O. Caso 4064 (BAB)
" <i>decumbens</i> Phil.	-11.6	Sanchez, 1984	Hunziker & Krapovickas 5887 (BAB)
" <i>mendocina</i> Phil.	-12.0	Cáceres, 1950; Metcalfe, 1960; Sanchez, 1984	Spagazzini s.n. (BAB 28237)
" <i>squarrosa</i> (Nutt.) Torrey	-12.5	Sanchez, 1984	B. Rohrer s.n. (LIL 286743)
<i>Neeragrostis reptans</i> (Michaux) Nicora	-12.7	Metcalfe, 1960; Nicora, 1962	H.B. Gephardt 1099 (BA)
<i>Scleropogon brevifolius</i> Phil.	-13.6	Brown, 1977; Cáceres, 1950	C.G. Pringle (BA 9306)
<i>Tridens flavus</i> Hitchcock	-12.2	Brown, 1960; Metcalfe, 1960; Smith & Brown, 1973	W. Benner 10295 (BA)
" <i>brasiliensis</i> Nees	-12.2	Sanchez, 1979a; Smith & Brown, 1973	H. Puyo 87 (CTI:S)
<i>Tripogon spicatus</i> (Nees) Ekman	-11.4	Brown, 1958; Brown, 1977	Moffino s.n. (BA 39580)

Cuadro 5.5. $\delta^{13}C$ de representantes selectos de Eragrostidaeae.

5.7. Isótopos estables livianos y su aplicación en la Medicina

5.7.1. Pruebas del aire espirado

Es bien conocido el uso de radioisótopos como auxiliares en el diagnóstico y tratamiento de diversas enfermedades, fundamentalmente en el seguimiento de procesos metabólicos y en el control de tumores.

A continuación se presenta el uso del isótopo estable del carbono, ^{13}C , utilizado como trazador artificial de la decarboxilación del ácido glicocólico, si bien debido entre otros problemas, fundamentalmente al costo de la droga marcada, se espera en el futuro poder realizar seguimientos metabólicos a través de la evolución de alimentos naturales con relativamente alto contenido de carbono-13 como los provenientes de plantas con ciclo fotosintético C-4.

Los resultados presentados se extrajeron del trabajo "Prueba del aire espirado con un isótopo estable en pediatría. Uso del ácido glicocólico - ^{13}C " de Bruno et al. (1984), donde el autor de esta tesis tuvo la misión de diseñar el sistema de extracción de muestras así como colaborar en la interpretación de los resultados.

Los ácidos biliares, componentes de la bilis, son segregados a la luz intestinal donde colaboran en la digestión de las grasas. Se hallan conjugados mediante una unión peptídica al grupo amino de la glicina o la taurina (ácidos glicocólico o taurocólico). La mayor parte de los mismos se absorbe en el ileón terminal, presumiblemente en forma conjugada y mediante un transporte activo. Una pequeña fracción pasa al colon, donde es hidrolizado por las bacterias presentes en el mismo. La glicina liberada, si se trata del ácido glicocólico, es metabolizada por las mismas bacterias y por las enzimas tisulares, con producción de CO_2 , que se elimina por vía respiratoria.

Cuando existe un sobredesarrollo bacteriano en el intestino delgado, causante de diarrea y esteatorrea, aumenta la disconjugación de los ácidos biliares y por consiguiente la eliminación como CO_2 en el aire espirado. En la resección intestinal, al faltar la absorción en el ileón terminal, habrá un mayor aporte de ácidos biliares a las bacterias del colon, con lo que se obtiene un resultado similar.

Si se logra marcar el carboxilo de la glicina del ácido glicocólico con un isótopo del carbono, al administrarlo a los pacientes por vía oral se obtendrá un incremento del mismo en el aire respirado.

Hay numerosos trabajos que demuestran la utilidad de este examen, utilizando ^{14}C como trazador de la molécula de ácido glicocólico. A las dosis utilizadas, la irradiación es baja, pero no despreciable si se trata de niños, que son los pacientes estudiados en este trabajo, pertenecientes al Hospital

de Pediatría Dr. Pedro de Elizalde, por lo que se decidió usar ácido glicocólico enriquecido con ^{13}C .

5.7.2. Material y método

Se estudiaron cuatro niños (cuadro 5.6.), enviados de las secciones de Gastroenterología y Cirugía del Hospital de Pediatría "Dr. Pedro de Elizalde".

Acido glicocólico ^{13}C (Merck Sharp & Dohme) 0,1 g, se diluyó con 2 ml de etanol 96% y se administró a los pacientes a la dosis de 5 mg por kg de peso, por vía bucal, mezclada con infusión de té para mejorar el sabor. A los niños, que permanecieron en ayunas desde más de seis horas previas, se les suministró un biberón de leche luego de la ingesta del ácido biliar.

Colección de las muestras de aire: una dificultad representó la falta de colaboración, natural en estos pequeños pacientes, la que fue subsanada mediante la utilización de una cánula de plástico flexible, de 3 cm de longitud, recortada de una guía de las de suero e introducida en una de las fosas nasales.

Las muestras de aire de 200 ml fueron obtenidas con jeringas de vidrio de 100 ml, aspirando muy lentamente a través de un equipo de venoclisis, con aguja de 0,8 mm, insertada dentro de la cánula nasal.

La aspiración se hizo en forma continua, en ambos tiempos respiratorios, ya que la respiración rápida y superficial del lactante, hace muy difícil discriminar el tiempo espiratorio.

Se demoró aproximadamente tres minutos en la obtención de la totalidad de cada muestra, las que fueron colectadas por separado en un recipiente especialmente diseñado por el autor de esta tesis, el que fue secado en estufa, puesto a vacío de 10 Pa. y sumergido en nitrógeno líquido a 75 K.

Purificación: el aire atrapado en ese colector fue depurado criogénicamente (apartado 1.4.2.1.).

5.7.3. Resultados:

Dos muestras fueron obtenidas previo a la administración del ácido glicocólico y posteriormente en forma horaria durante siete horas.

Los valores basales fueron de $\delta^{13}\text{C}$: -18 ‰ a $\delta^{13}\text{C}$: -19 ‰. En uno de los pacientes (S.G.) se observó un aumento significativo en la proporción de ^{13}C , que en la quinta hora llegó a $\delta^{13}\text{C}$: -15,5 ‰.

Los otros tres pacientes, salvo pequeñas oscilaciones, mantuvieron valores similares a los basales

5.7.4. Discusión

El incremento de la cifra de $^{13}\text{CO}_2$ en el aire espirado, luego de la administración de ácido glicocólico ^{13}C , indica aumento de la hidrólisis bacteriana intestinal, pero no distingue si ello se debe a sobredesarrollo bacteriano de intestino delgado a si se trata de resección del ileon, donde la hidrólisis la producen las bacterias normales del colon.

También pueden encontrarse resultados positivos en la aclorhidria, enteritis regional, enterocolitis estafilocócica, hiperlasia linfoide nodular y en diarrea crónica idiopática.

Los resultados negativos falsos, pueden deberse a vómito del material, uso previo de antibióticos, hechos descartados en nuestros pacientes, o por un tránsito intestinal acelerado con escasa exposición del material a las bacterias del mismo, como en el paciente N.P. (gastrostomía por atresia de esófago y sobredesarrollo bacteriano intestinal) que presentó en el transcurso de la prueba repetidas deposiciones semilíquidas, los $\delta^{13}\text{C}$ ascendieron de los valores basales de -18,5 % a -17,5 % en la quinta hora, manteniéndose sin grandes oscilaciones hasta el final de la prueba, la que fue considerada como negativa, probablemente debido al tránsito intestinal acelerado; o como en el paciente M.G. que por resección extensa del colon, 80 % del mismo, presentaba muy escasa superficie de ese intestino para una adecuada hidrólisis bacteriana, como causa más probable.

Paciente	Sexo	Edad en meses	Diagnóstico	Resultado
S.G.	M	4	Resección de ileon terminal y ciego	Positivo
N.P.	F	9	Gastrostomía. Diarrea por sobredesarrollo bacteriano	Negativo
M.G.	F	24	Resección de ileon terminal y colon 80% por enteritis necrotizante	Negativo
M.B.	M	3	Resección intestinal por atresia de yeyuno ileon	Negativo

Cuadro 5.6. Evolución de la prueba respiratoria en cuatro niños

En otro paciente M.B. no pudo constatarse la extensión y localización exacta de la resección intestinal por atresia de yeyuno-ileon; quizá ella no fue tan extensa como para impedir la absorción del ácido glicocólico.

5.7.5. Conclusiones

Se ha desarrollado un método, en el que se utiliza un isótopo estable del carbono, como es el ^{13}C , para medir la alteración de la circulación enterohepática de los ácidos biliares, en diferentes patologías en la infancia.

A pesar de las dificultades que no permiten imponerlo en la actualidad como un método de rutina, especialmente por el elevado costo del material marcado y del equipo de medición, el que por otro lado es de disponibilidad limitada; la ausencia de irradiación, hecho muy significativo en los niños y la posibilidad de aplicar este método para otros estudios metabólicos, justifican continuar esta investigación.

5.8. Otras aplicaciones a las Ciencias Geológicas

Otras aplicaciones a las Ciencias Geológicas se pueden ver en:

5.8.1. Maiza et al., 1982. Se describe como a partir de la composición isotópica del carbono y oxígeno, junto con la temperatura estimada por homogeneización de inclusiones fluidas se calcula la composición isotópica de las aguas en equilibrio con las calizas y dolomías que se hallan en el borde occidental del macizo de Somún Curá, Río Negro.

Los valores encontrados revelan un origen hidrotermal-magmático para estos carbonatos.

5.8.2. Valencio et al., 1985. Con datos isotópicos de calizas de las sierras Septentrionales, se reconstruye el ambiente que produjo cambios postdeposicionales. Los carbonatos habrían sido redisueltos y precipitados en condiciones de cuenca cerrada y estarían en equilibrio con aguas meteróricas.

5.8.3. Dapeña y Panarello, 1984. Mediante el estudio de los isótopos del azufre en minerales tales como pirita, galena, blenda, se determina el origen y la temperatura de formación de los mismos. Las muestras pertenecen a la mina "Gonzalito" en la provincia de Río Negro.

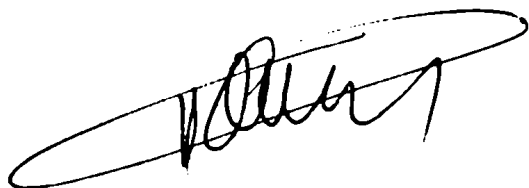
5.9. Aplicaciones a la Hidrología y a la explotación petrolífera

5.9.1. Albero y Panarello, 1980. Se presenta un estudio estadístico de los contenidos de tritio e isótopos estables en Sudamérica usando registros de más de 10 años de la red OIEA y Organización Meteorológica Mundial (OMM).

5.9.2. Panarello y Albero, 1984. Se tratan los parámetros obtenidos en los primeros tres años de operación de la estación de muestreo de agua de lluvia INGEIS-1, Ciudad Universitaria, Buenos Aires. Se determina la recta meteórica y los valores promedio pesados de ^3H . A estos últimos se los relaciona con los

esperados por correlación con la estación OIEA Porto Alegre.

5.9.3. Levin et al., 1985. Uso de isótopos estables ^{18}O y ^2H en la identificación de aguas formacionales. Se determina la composición isotópica y el contenido de cloruros en aguas formacionales que acompañan a petróleos en el yacimiento de Koluel Kayke - El Valle. Provincia de Santa Cruz. Se usa la composición isotópica del hidrógeno para la correlación de capas petrolíferas. Las relaciones $\delta^2\text{H}/\delta^{18}\text{O}$ para determinar el ambiente de formación del petróleo.



LISTA DE TRABAJOS CITADOS EN EL TEXTO

- ABELSON, P.H., T.C. HOERING, 1961. Carbon isotope fractionation in the Formation of amino acids by photosynthetic organisms. Proc. Nat. Acad. Sci. U. S. 47: 623-632.
- ALBERO, M.C., H.O. PANARELLO, 1981. Tritium and stable isotopes in precipitation in South America. Interamerican Symposium on Isotope Hydrology. C.O. Rodríguez y C.B. de Morry (eds.). Proceedings: 91-109.
- ALBERO, M.C., F.E. ANGIOLINI, E.L. PIANA, 1986. Discordant ages related to reservoir effect of associated archeological remains from Tunel Site, Beagle Channel, Argentine Republic. Radiocarbon 28 (24): 748-753.
- ALLARD, F., F. LE GUERN, J.C. SABROUX, 1977. Thermodynamic and isotopic studies in eruptive gases. Geothermics 5 (1-4): 37-40.
- BIGELEISEN, J., M.G. MAYER, 1947. Calculation of equilibrium constants for isotopic exchange reactions. J. Chem. Phys. 15: 261-267.
- BONORINO, A.G., H.O. PANARELLO, 1984. Isótopos estables del oxígeno en el agua subterránea del acuífero profundo de Bahía Blanca. Asoc. Geol. Argentina Rev. 39 (1-2): 107-117.
- BONORINO, A.G., J.C. CARRICA, 1985. Hidrogeoquímica de las aguas subterráneas del sistema hidrotermal de Bahía Blanca. Presentado a las 1^{as}. Jornadas Bonaerenses de Geología. Tandil, octubre de 1985. En prensa.
- BOTTINGA, Y., 1969. Calculated fractionation factors for carbon and hydrogen isotope exchange in the system calcite-CO₂-graphite-methane-hydrogen and water vapor. Geochim. Cosmochim. Acta 33: 49-64.
- BRUNO, A.G., H.O. PANARELLO, R. EMILIANI, H. MONDINO, 1984. Prueba del aire espirado con ¹³C en pediatría. Arch. Argentinos de Pediat. 84: 328-330.
- CLAYTON, R.N., T.K. MAYEDA, 1963. The use of bromine pentafluoride in the extraction of oxygen from oxides and silicates for isotopic analysis. Geochim. Cosmochim. Acta 27: 43-52.
- COLEMAN, M.L., T.J. SHEPHERD, J.J. DURHAM, J.B. ROUSE, G.R. MOORE, 1982. A rapid and precise technique for reduction of water with zinc for hydrogen isotope analysis. Anal. Chem. 54: 993-995.
- CRAIG, H., 1953. The geochemistry of the stable carbon isotopes. Geochim. Cosmochim Acta 3: 53-75.
- CRAIG, H., 1957. Isotopic standards for carbon and oxygen and correction factors for mass spectrometric analysis of carbon dioxide. Geochim. Cosmochim. Acta. 12: 133-149.

- CRAIG, H., 1961. Standard for reporting concentrations of deuterium and oxygen-18 in natural waters. Science 133: 1833-1834.
- CRAIG, H., L. GORDON, 1965. Deuterium and oxygen-18 variations in the Ocean and the marine atmosphere. Stable Isotopes in Oceanographic studies and Paleotemperatures. Tongiorgi, E. (ed.) . Consiglio Nazionale delle Ricerche, Laboratorio di Geologia Nucleare. Pisa.
- D'AMORE, F., C. PANICHI, 1980. Evaluation of deep temperatures of hydrothermal systems by a new gas geothermometer. Geochim. Cosmochim. Acta 44 (3): 549-556.
- DANSGAARD, W., 1964. Stable isotopes in precipitation. Tellus, 16: 436-468.
- DANSGAARD, W., 1969. Oxygen-18 analysis of water. Medd. Grønland 177: 33-49.
- DAPEÑA, C., H.O. PANARELLO, 1984. Estudio de los isótopos del azufre de la mina "Gonzalito", provincia de Río Negro, República Argentina. IX Congreso Geológico Argentino, San Carlos de Bariloche. Actas VII: 281-291.
- DEGENS, E.T., R.R.L. GUILLARD, W.M. SACKETT, J.A. HELLEBUST, 1968a. Metabolic fractionation of carbon isotopes in marine plankton I. Temperature and respiration experiments. Deep -Sea Res. 15: 1-9.
- DEGENS, E.T., M. BEHRENDK, G. GOTTHARDT, E. REPPMANN, 1968b. Metabolic fractionation of carbon isotopes in marine plankton II. Data of samples collected of the coasts of Peru, Ecuador. Deep -Sea Res. 15: 11-20.
- DESMARAIS, D.J., J.M. HAYES, 1976. Tube cracker for opening glass-sealed ampoules under vacuum. Anal. Chem. 48 (11): 1651-1652.
- EPSTEIN, S., T.K. MAYEDA, 1953. Variations of the $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ratio in natural waters. Geochim. Cosmochim. Acta 4: 213-223.
- EPSTEIN, S., R. BUCHSBAUM, H. LOWENSTAM, H. UREY, 1950. Carbonate-water isotopic temperature scale. Geol. Soc. America Bull. 62: 417-426.
- EPSTEIN, S., R. BUCHSBAUM, H. LOWENSTAM, H. UREY, 1951. Revised carbonate-water isotopic temperature scale. Geol. Soc. America Bull. 64: 1316-1326.
- FRIEDMAN, I., 1953. Deuterium content of natural waters. Geochim. Cosmochim. Acta 4: 89-109.
- FRIEDMAN, I., K. HARDCASTLE, 1970. A new technique for pumping hydrogen gas. Geochim. Cosmochim. Acta 34: 125.
- FRANK, D.J., W.M. SACKETT, 1969. Kinetic isotope effect in the thermal cracking of neopentane. Geochim. Cosmochim. Acta 33: 811-820.
- GARLICK, G.D., 1969. The stable isotopes of oxygen. In: Wedepohl, K.H. (ed.): Handbook of Geochemistry, 8B Springer Verlag. Berlin-Heidelberg-New York.

- GAT, J.R., I. CARMI, 1970. Evolution of the isotopic composition of atmospheric waters in the Mediterranean Sea area. J. Geophys Res. 75: 3039-3058.
- GODFREY, J.D., 1962. The deuterium content of hydrous minerals from the East-Central Sierra Nevada and Yosemite National Park. Geochim. Cosmochim. Acta 26: 1189-1207.
- GONFIANTINI, R., 1970. Standards for stable isotope measurement in natural compounds. Nature 271:534-536.
- GONFIANTINI, R., 1983. Advisory group Meeting on stable isotopes reference samples for geochemical and hydrological investigation. Vienna-Austria. September 19-21. 50 p.p.
- GONZALEZ, M.A., H.O. PANARELLO, H. MARINO, S.A. VALENCIO, 1984. Niveles marinos del Holoceno en el estuario de Bahía Blanca. Isótopos estables y microfósiles como indicadores paleoambientales. En Schnack (ed.). Simposio Oscilaciones del nivel del mar durante el último hemiciclo glacial en Argentina : 48-68.
- HALSTED, R.E., A.O. NIER, 1950. Gas flow through the mass spectrometer viscous leak. Rev. Sci. Instr. 21: 1019-1030.
- HOEFS, J., M. SCHIDLowski, 1967. Carbon isotope composition of carbonaceous matter from the Precambrian of the Wirwatersrand system. Science 155: 1096-1098.
- KEITH, M.L., J.N. WEBER, 1964. Isotopic composition and environmental classification of selected limestones and fossils. Geochim. Cosmochim. Acta 28: 1787.
- KILLINGLEY, J.S., 1981. Seasonality of mollusk collecting determined from 0-18 profiles of midden shells. American Antiquity 46 (1): 152-158.
- LEVIN, M., H.O. PANARELLO, A. MODON, R. TOZZI, 1984. Uso de los isótopos estables ^{18}O y D en la identificación de aguas formacionales. Petrotecnia 26 (5): 15-25.
- LINARES, E., H.O. PANARELLO, S.A. VALENCIO, C.M. GARCIA, 1982. Isótopos del carbono y oxígeno y el origen de las calizas de las Sierras de Pie de Palo y Zonda. Provincia de San Juan. Rep. Argentina. Asoc. Geol. Argentina Rev. 37 (1): 80-90.
- MAIZA, P., L. BENGOCHEA, S.A. VALENCIO, H.O. PANARELLO, 1982. $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$ y otras evidencias genéticas de los yacimientos calcáreos al borde norte del macizo de Somun Cura, Provincia de Río Negro, Argentina. V Congreso Latinoamericano de Geología Actas 11: 653-668.
- MAJZoub, M., 1966. Une méthode d'analyse isotopique de l'oxygene sur des microquantités d'eau. Determination des coefficients de partage a l'équilibre de l'oxygene-18 entre H_2O et CO_2 , D_2O et CO_2 . J.Chimie Physique 63 (4): 563-568.

- MAJZOUN, M., 1971. Fractionnement an oxygene-18 et en deutérium entre l'eau et sa vapeur. J. Chimie Physique 68: 1423-1436.
- MCCREA, J.M., 1950. The isotopic chemistry of carbonates and a paleotemperature scale. Journ. Chem. Phys. 18: 849-857.
- MCKINNEY, C.R., J.M. MCCREA, S. EPSTEIN, H.A. ALLEN, H.C. UREY, 1950. Improvements in mass spectrometers for the measurement of small differences in isotope abundance ratios. Rev. Sci. Instruments 21: 724-730.
- McNAMARA, J., H.G. THODE, 1950. Comparison of the isotopic composition of terrestrial and meteoritic sulphur. Phys.Rev. 78: 307-322.
- NIER, A.O., 1947. A mass spectrometer for isotope and gas analysis. Rev. Sci. Instruments 18: 398-408.
- NIER, A.O., E.P. NEY, M.G. INGRAM, 1947. A null method for the comparison of two ion currents in a mass spectrometer. Rev. Sci. Instruments 18: 294-306.
- O'NEIL, J.R., S. EPSTEIN, 1966. Oxygen isotope fractionation in the system calcite-CO₂-dolomite. Science 152: 198-201.
- PANARELLO, H.O., 1982. Fraccionamiento isotópico. Propiedades y leyes. En II Seminario sobre geología isotópica. FCEN-UBA, 2-13 agosto de 1982. Apuntes del curso.
- PANARELLO, H.O., M.C. ALBERO, 1983. Abundancia de tritio, deuterio y oxígeno-18 en aguas de lluvia del Gran Buenos Aires. En Fuschini Mejía (ed.) Hidrología de grandes llanuras de baja pendiente 2: 889-898.
- PANARELLO, H.O., C.A. PARICA, 1984. Determinación de la composición isotópica del oxígeno. Primeros valores en aguas de lluvia de Buenos Aires. Asoc. Geol. Argentina Rev. 39 (1-2): 3-11.
- PANARELLO, H.O., E. SANCHEZ, 1985. The Kranz Syndrome in the Eragrostoideae (Chloridoideae, Poaceae) as indicated by carbon isotopic ratios. Bothalia 15 (3-4): 587-590.
- PANARELLO, H.O., C.M. GARCIA, S.A. VALENCIO, E. LINARES, 1980. Determinación de la composición isotópica del carbono en carbonatos. Su aplicación a la Hidrogeología y Geología. Asoc. Geol. Argentina Rev. 35: 460-466.
- PANARELLO, H.O., C. DAPEÑA, 1986. Isótopos del azufre. Su determinación y aplicaciones a la Geología. Asoc. Geol. Argentina Rev. XLI (1-2): 210-215.
- PARCK, R., S. EPSTEIN, 1960. Carbon isotope fractionation during photosynthesis Geochim. Cosmochim. Acta 21 : 110-122.

- PIANA, E.L., 1984. Arrinconamiento o adaptación en Tierra del Fuego. En Universidad de Belgrano (ed.). Ensayos de Antropología Argentina: 5-110 Buenos Aires.
- PUCHELT, H., B.R. SABELS, T.C. HOERING, 1971. Preparation of sulfur hexafluoride for isotope geochemical analysis. Geochim. Cosmochim. Acta 36 (6): 625-628.
- RICKE, W., 1964. Preparation von Schwefeldioxid zur massenspektrometrischen Bestimmung des S-Isotopenverhältnisses in natürlichen S-Verbindungen. Z. Anal. Chemie 199: 401-413.
- ROETHER, W., 1970. Water CO₂ exchange set-up for the routine ¹⁸O assay of natural waters. Int. J. Appl. Radiat. Isot. 21: 379-387.
- SAKAI, H., 1977. Sulfate-water isotope thermometry applied to geothermic system. Geothermics 5 (1-4): 67-74.
- SAVIN, S.M., S. EPSTEIN, 1970. The oxygen and hydrogen geochemistry of clay minerals. Geochim. Cosmochim. Acta 34: 25-42.
- SHARMA, T., R.N. CLAYTON, 1965. Measurement of ¹⁸O/¹⁶O ratios of total oxygen of carbonates. Geochim. Cosmochim. Acta 29: 1347-1354.
- TAMMERS, M.A., 1975. Chemical yield optimization of benzene synthesis for radio-carbon dating. Int. Jour. App. Radiation and Isotopes 26:676-692.
- TARUTANI, T., R.N. CLAYTON, T.K. MAYEDA, 1969. The effect of the polymorphism and magnesium substitution on oxygen isotope fractionation between calcium carbonate and water. Geochim. Cosmochim. Acta 33: 987-996.
- THODE, H.C., R.L. GRAHAM, J.A. ZIESLER, 1945. A mass spectrometer and the measurement of isotope exchange factors. Canad.J. Res. B 23: 40.
- THODE, H.G., J. McNAMARA, C.B. COLLINS, 1949. Natural variations in the isotopic content of sulphur and their significance. Canad. Journ. Res. 27 B: 361-373.
- TUDGE, A.P., 1960. A method of analysis of oxygen isotopes in orthophosphate its use in the measurement of paleotemperatures. Geochim. Cosmochim. Acta 18: 81-93.
- UREY, H., 1947. The thermodynamic properties of isotopic substances. J. Chem. Soc. 562. Citado en Hoefs. Springer Verlag. New York. Heidelberg. Berlin, 1973.
- UREY, H., F.G. BRICKVEDDE, G.M. MURPHY, 1932. A hydrogen isotope of mass 2 and its concentration. Phys. Rev. 40 (1)
- VALENCIO, S.A., H.O. PANARELLO, E. LINARES, 1985. Composición isotópica del carbono y oxígeno de rocas carbonáticas de las Sierras Septentrionales de la provincia de Buenos Aires. Evidencias de cambios postdeposicionales. 1^{as} Jornadas de Geología de la provincia de Buenos Aires. Tandil. Noviembre de 1985. En prensa.

- WANLESS, R.K., H.G. THODE, 1953. A mass spectrometer for high precision isotope ratio determinations. J. Scient. Instr. 30: 395-420.
- WAY, K., L. FANO, M.R. SCOTT, K. THEW, 1950. Nuclear data. A collection of experimental values of half lives, radiation energies, relative isotopic abundances, nuclear moments and cross sections. NBS U.S. Circ. 499.
- YURTSEVER, Y., 1975. Worldwide Survey of Stable Isotopes in Precipitation. IAEA Internal Report. Vienna.

APENDICE AParágrafo 3.4.2., punto 5 Equilibrio entre minerales coexistentes

Aunque los valores absolutos de fraccionamiento isotópico en sistemas que contienen sólidos y líquidos no se pueden calcular directamente de consideraciones teóricas; se puede suponer una dependencia con la temperatura de la forma:

$$\ln \alpha \text{ proporcional } \frac{1}{T^2} \quad (\text{A.1.})$$

aquí α es el factor de fraccionamiento y T la temperatura absoluta. Esto es absolutamente cierto sólo a temperaturas mayores a 1000 K. Por otra parte, cuando las frecuencias de vibración molecular no son muy altas, como en el caso de los isótopos en estudio con excepción del hidrógeno, la aproximación A.1. se puede emplear a temperaturas del orden de pocos cientos de Kelvin.

La ecuación A.1. se puede expresar en forma cuantitativa, teniendo en cuenta los ordenes de magnitud involucrados como:

$$1000 \ln \alpha = A \frac{10^6}{T^2} + B \quad (\text{A.2.})$$

donde A y B son constantes.

Si se supone que α_2^1 es el factor de fraccionamiento entre 2 fases 1 y 2 de modo que $\alpha_2^1 = R_1/R_2$ donde R es la relación isotópica de un elemento en las fases 1 y 2 respectivamente, se tiene

$$\alpha_2^1 - 1 = \frac{R_1 - R_2}{R_2} \quad (\text{A.3.})$$

Si se busca la relación entre δ y α se tiene por definición de δ :

$$\delta_1 = \frac{R_1 - R_p}{R_p} \quad (\text{A.4.}) \quad \text{y} \quad \delta_2 = \frac{R_2 - R_p}{R_p} \quad (\text{A.5.})$$

donde R_p es la relación isotópica de un patrón arbitrario.

Reordenando:

$$\delta_1 R_E = (R_1 - R_E) 1000 \quad \text{y} \quad \delta_2 R_E = (R_2 - R_E) 1000$$

por lo que

$$\delta_1 R_E = 1000 R_1 - 1000 R_E$$

$$\delta_2 R_E = 1000 R_2 - 1000 R_E$$

agrupando

$$\delta_1 R_E + 1000 R_E = 1000 R_1$$

$$\delta_2 R_E + 1000 R_E = 1000 R_2$$

dividiendo miembro a miembro se simplifica R_E y resulta

$$\frac{1000 + \delta_1}{1000 + \delta_2} = \frac{R_1}{R_2} = \alpha_2^1 \quad (\text{A.6.})$$

$$\alpha_2^1 - 1 = \frac{1000 + \delta_1}{1000 + \delta_2} - 1 = \frac{1000 + \delta_1 - 1000 - \delta_2}{1000 + \delta_2} = \frac{\delta_1 - \delta_2}{1000 + \delta_2} \quad (\text{A.7.})$$

$$\text{como } \delta_2 \ll 1000, \alpha_2^1 - 1 \approx \frac{\delta_1 - \delta_2}{1000} \quad (\text{A.8.})$$

$$\text{y por lo tanto } 1000 (\alpha_2^1 - 1) \approx \delta_1 - \delta_2 = \Delta_2^1 \quad (\text{A.9.})$$

Como α es un número con muy poca diferencia con la unidad (en general $\alpha < 1.004$), se puede escribir $\alpha = 1.00X$ y hacer la aproximación $1000 \ln(1.00X) \approx X$ y $(1.00X - 1) 1000 \approx X$ por lo que resulta:

$$1000 \ln \alpha_2^1 = (\alpha_2^1 - 1) 1000 \approx \delta_1 - \delta_2 = \Delta_2^1 \quad (\text{A.10.})$$

Combinando A.2. con A.10. se obtiene

$$1000 \ln \alpha_2^1 \approx \delta_1 - \delta_2 \approx A \frac{10^6}{T^2} + B$$

APENDICE B

Fórmula 4.1.

$$\frac{1000 + \delta_{M,R}}{1000 + \delta_{L,R}} \cdot 1000 = 1000 \alpha_{M,L} \quad (\text{Apéndice A, A.6.})$$

y como $10^3 \alpha_{M,L} = 1000 + \delta_{M,L}$ resulta

$$1000 + \delta_{M,L} = \frac{1000 + \delta_{M,R}}{1000 + \delta_{L,R}} \quad (\text{B.1.})$$

Fórmula 4.2. (Fórmula de Craig)

$$\delta_{M,L} = \left[\frac{R_M}{R_L} - 1 \right] 10^3 \quad (\text{B.2.})$$

$$\delta_{L,pi} = \left[\frac{R_L}{R_{pi}} - 1 \right] 10^3 \quad (\text{B.3.})$$

$$\delta_{M,pi} = \left[\frac{R_M}{R_{pi}} - 1 \right] 10^3 \quad (\text{B.4.})$$

De B.2. $R_M = \left[1 + \frac{\delta_{M,L}}{10^3} \right] R_L^{-1} \quad (\text{B.5.})$

de B.3. $\frac{1}{R_{pi}} = \left[1 + \frac{\delta_{L,pi}}{10^3} \right] R_L^{-1} \quad (\text{B.6.})$

Introduciendo B.5. y B.6. en B.4.

$$\delta_{M,pi} = \left[\left[1 + \frac{\delta_{M,L}}{10^3} \right] \cancel{R_L} \cdot \left[1 + \frac{\delta_{L,pi}}{10^3} \right] : \cancel{R_L} - 1 \right] 10^3 \quad (\text{B.7.})$$

operando:

$$\delta_{M,pi} = \left[\frac{\delta_{M,L}}{10^3} + \frac{\delta_{L,pi}}{10^3} + \frac{\delta_{M,L} \delta_{pi}}{10^6} + \cancel{\quad} - \cancel{\quad} \right] 10^3 =$$

$$= \delta_{M,L} + \delta_{L,pi} + 10^{-3} \delta_{M,L} \delta_{L,pi}$$

APENDICE CDeducción del valor del coeficiente angular de la recta de correlación entre δ^{2H} y δ^{18O}

El coeficiente angular de la recta meteórica corresponde a la $d \delta^{2H} / d \delta^{18O}$ que se puede escribir como sigue:

$$A = \frac{d \delta^{2H}}{d \delta^{18O}} = \frac{d \delta^{2H}}{d T} \cdot \frac{d \delta^{18O}}{d T} \quad \text{donde T: temperatura absoluta}$$

Si la evolución corresponde a un proceso de Rayleigh se tiene del apartado 5.2.

$$\frac{R_f}{R_o} - 1 = \delta_L = F \left(\frac{1}{\alpha} - 1 \right) - 1$$

(δ_L : como fracción de la unidad)

diferenciando:

$$d \delta_L = \left(\frac{1}{\alpha} - 1 \right) F \left(\frac{1}{\alpha} - 2 \right) d F$$

válido tanto para δ^{18O} como para δ^{2H} con el valor correspondiente de α

Por lo tanto:

$$A = \frac{d \delta^{2H}}{d \delta^{18O}} = \frac{\frac{1}{\alpha_2} - 1}{\frac{1}{\alpha_{18}} - 1} F \left[\left(\frac{1}{\alpha_2} - 2 \right) - \left(\frac{1}{\alpha_{18}} - 2 \right) \right] =$$

$$= \frac{\frac{1}{\alpha_2} - 1}{\frac{1}{\alpha_{18}} - 1} F \left(\frac{1}{\alpha_2} - \frac{1}{\alpha_{18}} \right) \quad \text{que a } 20^\circ\text{C resulta con } F = 1$$

$$(\text{reservorio } \infty) \quad A = \frac{\frac{1}{1,080} - 1}{\frac{1}{1,009} - 1} = 8,3$$